Chemie der Pflanzenzelle

Von

Dr. Viktor Grafe

a. ö. Prof. f. Biochemie der Pflanzen an der Universität in Wien

Mit 32 Abbildungen im Text

Berlin

Verlag von Gebrüder Borntraeger

W 35 Schöneberger Ufer 12a

1922

Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Vorwort

Die Biochemie der Pflanzen ist seit längerer Zeit schon ein bedeutender Zweig der organischen Chemie geworden, dessen Ausbreitung aus dem bekannten Handbuche von F. Czapek entnommen werden kann. Indessen besitzen wir bis zum heutigen Tage kein Lehrbuch, in welchem der große Stoff kritisch verarbeitet, der Anschluß an die Ergebnisse der methodisch viel weiter vorgeschrittenen Zoobiochemie einerseits, der Zusammenhang mit der organischen und physikalischen Chemie andererseits gesucht, bei alledem aber das Moment des Physiologischen über dem rein Chemisch-physikalischen nicht übersehen worden wäre.

Als vor etwa acht Jahren der Verlag, dem ich für sein großes Entgegenkommen zu großem Danke verpflichtet bin, mit dem Vorschlage an mich herantrat, ein solches Buch zu schreiben, fand ich mich sehr gerne dazu bereit, weil mir eine derartige Zusammenfassung unseres Wissens für Dozenten und Studierende in gleicher Weise nützlich erschien und gerade im Zeitalter der großen Handbücher und Wörterbücher notwendig dünkte. So lag das Manuskript nebst Abbildungen, die von Herrn J. Gicklhorn, Wien angefertigt waren, im August 1914 druckfertig vor. Der Weltkrieg und die folgende Unsicherheit der Verhältnisse ließen die Drucklegung untunlich erscheinen, bis endlich der Verlag das Erscheinen des Buches doch nicht länger verzögern wollte; sie wurde im Spätsommer 1920 unternommen und dauerte also immerhin länger als ein Jahr, überdies mußten aus ökonomischen Gründen leider sehr viele Abbildungen, vor allem die farbigen, ausgeschieden werden. Inzwischen waren aber zahlreiche, selbst grundlegende, neue Erkenntnisse dazugekommen, R. Willstätter und Mitarbeiter hatten ihre fundamentalen Untersuchungen über die Gruppe der Anthocyane und über die Kohlensäureassimilation abgeschlossen, die holländische Schule, vor allem das Laboratorium von F. A. F. C. Went hatte den Ausbau der dort gewonnenen reizphysiologischen Erkenntnisse

begonnen, durch H. Fitting war die physikalische Chemie der Zelle, durch H. Molisch die Mikrochemie der Pflanzenzelle besonders gefördert worden, O. Neuberg und seinen Mitarbeitern verdanken wir die Aufklärung der Gärungsmechanik, um nur einige der wichtigsten Problemstellungen und -lösungen zu nennen. So mußte denn das fertige Manuskript von Grund aus umgearbeitet, ergänzt und selbst noch während der Drucklegung vieles geändert werden; ich selbst war z. T. infolge militärischer Dienstleistung durch mehrere Jahre nicht in der Lage gewesen, die Litteratur zu verfolgen, z. T. sind wir bekanntlich infolge der schwierigen Situation Deutschlands und Oesterreichs noch heute schwer oder gar nicht imstande, die naturwissenschaftliche Arbeit des Auslandes kennen zu lernen oder sind auf kurze Referate angewiesen. Indessen wurde gerade darauf Wert gelegt, daß wenigstens die wichtigste Litteratur bis zur neuesten Zeit herangezogen und so vollständig als möglich benutzt werde. Das Litteraturverzeichnis am Schlusse, in welchem neben Autor und Litteraturstelle auch das behandelte Problem schlagwortartig Platz fand, soll auch dem Anfänger eine leichtere Orientierung und Weiterarbeit ermöglichen.

Einige Schwierigkeiten verursachte auch die Abgrenzung des Stoffes nach den drei Fronten der Zoobiochemie, Pflanzenphysiologie und allgemeinen Chemie und Physik. Daß dem Geschehen in der Pflanzenzelle die Gesetze der Chemie und Physik zugrundeliegen, ist selbstverständlich, und es ist heute wohl überflüssig, diesen Grundgesetzen im Zellgeschehen immer wieder nachgehen zu wollen; aber gerade die Eigenart der Pflanzenzelle und die Eigenart ihrer Reaktionen zu verfolgen ist reizvoll und vielversprechend. Wenn auch das Reich sämtlicher Lebewesen, als solches wieder nur ein organisches Glied des gesamten chemisch-physikalischen Weltgeschehens, sich uns einheitlich darstellt, so ist das System der Pflanzenzelle, von den niedrigsten Formen abgesehen, doch wieder ein ganz spezifisches, eine Spezifität, die besonders dann deutlich hervortritt, wenn wir an die zelluloseumgrenzte Zelle des Zellenstaates und an die Energiebindung durch die chromatophorenführende Zelle denken. Wenn beispielsweise in einem Lehrbuch der Zoobiochemie der Dynamik der stickstoffhaltigen Substanzen ein breiter Raum zukommt, tritt sie in einem Lehrbuch der Phytobiochemie gegenüber dem Kohlehydratstoffwechsel ganz zurück.

Unsere gewöhnlichen Versuchsobjekte sind vielzellige Organismen, aus deren Verhalten unter den verschiedensten Verhältnissen

wir auf die Vorgänge in der einzelnen Zelle schließen; erst in der neueren Zeit wird der Dynamik des Zellgeschehens besondere Aufmerksamkeit geschenkt, seitdem die Fortschritte der Kolloidchemie sich für die Biochemie so fruchtbringend erwiesen haben. Es sind die Untersuchungen von Hansteen Cranner über die Zusammensetzung der Zellwand und die bedeutungsvollen Ergebnisse von O. Warburg über die Oberflächenreaktionen der Zelle, welche der künftigen Zellforschung ganz neue Bahnen eröffnen.

Gerade diese ausgebreitete Forschungstätigkeit der letzten Jahre hat der gesichteten zusammenfassenden Darstellung auf dem gebotenen, verhältnismäßig kleinen Raume eine ebenso reizvolle wie schwierige Aufgabe gestellt.

Herrn Dr. G. Klein, erstem Assistenten am pflanzenphysiologischen Institute unserer Universität, bin ich für manche Angabe und Richtigstellung bei der Korrektur zu großem Danke verpflichtet.

Wien, im September 1921

V. Grafe

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen

Die chemisch-physikalischen Gesetze des Zellgeschehens

Daß der Lebensprozeß, wie er sich in der Zelle abspielt, eine Summe von chemischen Vorgängen darstelle, ist eine verhältnismäßig frühe naturwissenschaftliche Erkenntnis; wenn als Endprodukte der Atmung Kohlendioxyd und Wasser entstehen, so entspricht das dem analogen Vorgang der Verbrennung, der ja selbst bei schwerer oxydabeln Substanzen durch das Dazwischenwirken von Katalysatoren bei unerheblich erhöhter Temperatur zum Ablauf gebracht werden kann; wenn Stärke und andere höhere Kohlehydrate gelegentlich in niedere Zuckerarten verwandelt werden, so können wir auch diesen Vorgang der Hydrolyse im Reagenzglas ausführen, wir sind ebenso imstande, anderweitige Abbauvorgänge, die sich in der Zelle abspielen, aber auch ihre Reduktionen, organischen Synthesen und stufenweisen Zerspaltungen aus unseren chemischen Einsichten heraus zu verstehen. Was aber das Geschehen in der Zelle grundlegend von der Reaktion im chemischen Laboratorium unterscheidet, ist zunächst die wesentliche Beteiligung des physikalischen Zellmediums an den rein chemischen Prozessen, so daß wir es hier niemals mit rein chemischen, sondern stets mit chemisch-physikalischen Vorgängen zu tun haben, und ferner die auffallende harmonische Regelung der zahlreichen auf kleinstem Raume sich abspielenden chemischen Reaktionen, welche bewirkt, daß sie alle als Teilprozesse eines Gesamtvorganges erscheinen, dessen Tendenz der Zelle irgendwie immanent ist und uns im Sinne der Lebenserhaltung und Lebensführung zweckmäßig erscheint[1]). Dieser zwecktätige Regulationsmechanismus geht dann auch mit dem Tode der Zelle verloren, wofern der Tod durch Abtöten und nicht durch Absterben erfolgt ist, d. h. so, daß der rein chemisch-physikalische Zellmechanismus in seiner Arbeitsfähigkeit nicht unterbunden wurde. Da dieser Mechanismus unseren heutigen Kenntnissen nach durch

[1]) S. a. F. Regnault, Compt. rend. de la soc. d. biol. 82, 1280 (1919).

die Enzymarbeit repräsentiert erscheint, so können wir auch sagen, das Leben der Zelle stellt die koordinierte, die Vorgänge in der abgetöteten Zelle eine unkoordinierte Enzymarbeit dar. Die für das Leben so wesentliche Regulation von Abbau und Aufbau existiert im Autolysengemisch nicht mehr, jede Enzymgruppe reißt vom Zellmaterial an sich, worauf sie eingestellt ist, und die Folge der auch die Enzyme selbst als Objekte betreffenden Autolysenarbeit ist ein überstürzter, rasch zu den exothermen Endprodukten des Lebensvorganges führender Abbau. Es ist zweifellos, daß die nach dem Zelltode veränderte Zellarbeit gleichfalls auf Änderungen in der Wandpermeabilität beruht, wodurch Prozesse zum Ablaufe kommen, die früher ausgeschaltet waren.

Alle Zellvorgänge spielen sich in einem kolloiden Medium ab, das Medium ist bestimmend für die Qualität und Quantität der vor sich gehenden Prozesse und da die Kolloide je nach den Bedingungen in ihrer Beschaffenheit fortwährend wechseln können, Adsorptionen, Entmischungen, Übergang zwischen Sol- und Gelzustand usf. sich in schneller Folge abspielen, so ist schon dadurch eine große Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens gegeben. Dazu kommt ferner die Wechselwirkung der in ionisierter Form ins Zellinnere eingehenden Stoffe der Außenwelt mit den Zellkolloiden, so daß wir geradezu von einem ganz besonderen, mit den Vorgängen im Laboratorium des Chemikers nicht zu vergleichenden, chemischen Instrumentarium und einer infolgedessen ganz verschiedenen chemischen Reaktionsweise der Zelle sprechen müssen. Auf Grund solcher Einsichten ist es nicht nötig, eine besondere anatomische Struktur der wirksamen Zellbestandteile, etwa eine Waben- oder Schaumstruktur des Protoplasmas anzunehmen[1]), sondern die kolloide Beschaffenheit der Zellstoffe und die Vorgänge, welche sich an den wechselnden Grenzflächen abspielen, genügen zum Verständnis ihrer Mannigfaltigkeit. Auch die Vorgänge der Formbildung, die plastischen Fähigkeiten des Zellmaterials dürften im wesentlichen Funktionen des physikalischen Mediums sein und die Beteiligung der an sich toten Stoffe nur durch Wechselwirkung mit demselben zur Bildung von Formen führen.

Die Materie, welche durch die lebende Zelle als Nahrung hindurch wandert, besitzt für diese eine Bedeutung hauptsächlich

---

[1]) W. v. Moellendorff, Koll. Zschr. **23**, 158 (1918).

als Träger chemischer Energie, deren sie in den zahllosen Umsetzungen des Zellgeschehens entledigt wird, um die Zelle, nach Umwandlung jenes Teiles der kinetischen Energie, welche die betreffende Zelle für sich nutzbar machen kann, zu verlassen. Die schließlichen Endprodukte des Stoffwechsels, CO_2, H_2O, NH_3 sind im Gegensatze zu den als Nahrung Aufnahme findenden endothermen Verbindungen durchaus exotherm und bedürfen neuerlicher Energieanstöße von außen, um sich wieder in den Reaktionskreis des Lebens zurückbegeben zu können. Trotzdem die Nahrung als, gewissermaßen totes, Energiematerial Verwendung findet, wird sie doch im Momente ihres Eintretens in die lebende Zelle „organisiert". Die Materie verschwindet als Ion, wird ein Teil der „lebenden" Substanz und nimmt Teil an ihren Umsetzungen, um endlich wieder als „totes" Exkret den Stoff- und Energiewechsel der Zelle zu verlassen. Auch hier besteht die Organisation, das Lebendwerden der toten Materie darin, daß sie, in das kolloide Material der Zelle aufgenommen, an dessen Verwandlungen Anteil nehmen muß, zur Formierung von Plasmasubstanz, Oberflächenhäutchen, Enzymen usw. dient, die ja fortwährend in Aufbau und Abbau begriffen sind. Die Lebensreaktionen selbst unterordnen sich den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, wir können sie, wenn auch in ihrem geregelten Ablauf nicht erzeugen, doch mechanisch erklären und verstehen, was wir aber nicht verstehen können, ist die harmonische Regelung im Ablauf der Lebensvorgänge selbst, die Selbststeuerung des Perpetuum mobile, welches die Zelle vorstellt. Sie drückt sich vor allem darin aus, daß alle in der lebenden Zelle sich abspielenden Vorgänge einen Gesamtkomplex bilden oder chemisch ausgedrückt, daß alle Vorgänge „gekoppelte Reaktionen" vorstellen, d. h., daß kein Prozeß sich abspielt, ohne den andern ursächlich zu bedingen. So sind Oxydationen im Organismus sehr häufig gekoppelte Reaktionen; mitunter kann die Oxydation eines Stoffes (des Akzeptors) durch einen andern (den Aktor) nur dann erfolgen, wenn noch ein dritter (der Induktor) mit oxydiert wird. Hier ist es die Koppelung mit der Reaktionszwischenstufe des Induktors, deren Energieentwicklung für das Ingangsetzen des Vorganges zwischen Aktor und Akzeptor ausgewertet wird. Aber auch der direkte stoffliche Zusammenhang zweier chemischer Reaktionen gehört hierher, so, wenn, wie das bei der sog. Cannizzaroschen Reaktion der Fall ist, Oxydation und Reduktion genetisch miteinander verknüpft sind, indem die Oxydation des einen Moleküls

auf Kosten eines zweiten Moleküls erfolgt, das dabei reduziert wird. Die Wirksamkeit der Cannizzaroschen Reaktion im Lebensprozesse ist schon wiederholt den Experimentatoren aufgefallen. Da Substanz und Energie unlösbar verbunden sind, wird es sich naturgemäß auch bei der Energieauswertung in der Zelle um gekoppelte Reaktionen handeln und wenn die in den Körper eingehende Energie denselben fast vollständig wieder verläßt, so ist diese Energiebilanz nur auf eine Energiekoppelung zurückzuführen, die gewissermaßen intramolekulare Arbeit geleistet hat. Die hochgradig ökonomische Verwertung von Stoff und Kraft im Reiche des Lebens, das, was wir als Metabiose bezeichnen können, das quantitative Übernehmen der Materie und deren Kreisbewegung im Lebenszyklus, ist chemisch als höchste Ausnutzung von Kraft und Masse in ursächlich aufeinanderfolgenden Zellprozessen zu verstehen. In welcher Weise die chemische Energie der in die Zelle eingehenden Stoffe für deren Stoff- und Krafthaushalt ausgewertet wird, ist vorläufig ganz unbekannt, wir wissen nicht einmal, ob die Umwandlung der einzelnen Energieformen ineinander in derselben Weise erfolgt wie in unseren Maschinen, sicher aber ist, daß Umwandlungsverluste nicht wie bei unseren Maschinen als Bilanzverluste auftreten, sondern in anderer Weise Verwendung finden und daß ein bestimmter Rest in der Zelle in Form der Ansatzsubstanz oder der im Pflanzenkörper verbleibenden Stoffwechselexkrete deponiert bleibt. Wir kennen nur die Form der Energieabgabe, die im allgemeinen als Wärme und physikalische Arbeit, aber wohl auch als Licht und in anderer Weise erfolgt. Für die Betätigungsform der Energie in der lebenden Zelle haben wir Ursache die elektrische anzunehmen, wenn wir auch nicht, wie im tierischen Organismus, in der Lage sind, elektrische Ströme zu beobachten, deren Fortleitung die Zellulosehüllen der pflanzlichen Zellen jedenfalls unüberwindliche Hindernisse entgegenstellen würden. Indessen sind bei allen Stoffwechselvorgängen Potentialdifferenzen zu beobachten, wie sie namentlich beim Einsetzen der Kohlensäureassimilation eintreten und den analogen Vorgängen in belichteten und unbelichteten Selenzellen entsprechen, ferner bei Verwundungen und Reizbewegungen. Da wir eine Reihe von Reizvorgängen heute schon mit der Koagulation von Plasmaeiweißkörpern in Beziehung setzen können, da solche Koagulationen stets mit Entquellungen Hand in Hand gehen, wobei sich zweifellos Ionisierung und Entionisierungen

abspielen müssen, da überhaupt der dissoziierte und undissoziierte Zustand der Zellbestandteile die Annahme der elektrischen Wirkungsweise der Energien am plausibelsten macht, so gibt uns die Annahme, die energetischen Vorgänge in der Zelle seien elektrischer Natur, eine Basis zur Behandlung der einschlägigen Erscheinungen. So ist Stoff und Kraft in der Zelle unlösbar verknüpft, die Konstellation der einzelnen Zellstoffe bedingt nicht nur das Zustandekommen bestimmter Reaktionen, sondern auch das Zurwirkunggelangen bestimmter Kräfte, welche ihrerseits im Zusammenhang mit den eingetretenen Reaktionen wieder das Stoff- und Kräftegleichgewicht nach der Richtung anderer Reaktionen verschieben. Welche Reaktionen und welche Kräfte ausgelöst werden, darüber wacht in der normal funktionierenden Zelle die Lebenskraft und wir können das Moment des Pathologischen geradezu als ein Außerwirksamkeittreten dieser harmonisierenden Kraft im Gebiete größerer Zellpartien definieren, bis endlich im extremen Fall das Aufhören jeder Zustands- und Vorgangskorrelation den Tod zur Folge hat. Abgesehen von der Beeinflussung der Aufnahme von Stoffen in die Zelle und deren Reaktionskinetik durch die Lebenskraft, verlaufen diese Vorgänge nach den physikalisch-chemischen Gesetzen der Verteilung, der Diffusion und Osmose, der Massenwirkung und chemischen Gleichgewichte, die wir zunächst kurz behandeln müssen. Die Vorgänge der Diffusion und Osmose stellen gewissermaßen die äußerlichste Phase des Zellgeschehens dar, sie bringen die Stoffe in gegenseitigen Kontakt, der durch eine entsprechende Verteilung in dem heterogenen System der Zelle geregelt wird, so daß nun stofflich-chemische und energetische Prozesse einsetzen können, die immer wieder zu dynamischen, arbeitsfähigen Gleichgewichten führen, zu partiellem Stillstande gelangen oder fortwirken, je nachdem die Bedingungen zur Anhäufung eines Reaktionsproduktes gegeben sind oder dieses die nächste koordinierte Reaktion in Gang setzt. Selbstredend handelt es sich dabei um fortdauernd ineinandergreifende, einander ursächlich bedingende Vorgänge, physikalisch-mechanische, chemische, energetische Reaktionen sind genetisch miteinander verknüpft und auf Grund chemisch-physikalischer Gesetze durch äußere und innere Einwirkungen vielfältig modifizierbar, im Sinne der organisierten Zelltätigkeit, aber natürlich nur innerhalb der Bedingungsgrenzen des Lebens. So gilt die Van't-Hoffsche Regel, nach welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von 10 zu 10 Temperaturgraden um das

Doppelte bis Dreifache zunimmt, nur innerhalb des normalen Temperaturintervalles von ca. 10°—36°; oberhalb und unterhalb der Extreme vollziehen sich abnormale Reaktionen, die das Zustandekommen der genannten Regelmäßigkeit verschleiern.

Diffusion und Osmose. Die Zelle stellt ein System von festen und gequollenen Körpern vor, welche von einer festen Zellulosehülle, der Zellwand, umgeben sind, die ihrerseits auch wieder mit Flüssigkeit und Auflösungen verschiedener Stoffe, mit Pektinen und Lipoiden, imbibiert ist. Beim Herein- und Herausdringen von gelösten Stoffen sind eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten maßgebend, an denen wir gleichzeitig die Besonderheiten des kolloiden Zustandes betrachten wollen:

Überschichten wir zwei mischbare Flüssigkeiten, etwa Kaliumpermanganatlösung und Wasser, so sehen wir alsbald, wie die anfängliche Trennungslinie der beiden verschwindet, indem Schlieren der spezifisch schwereren Flüssigkeit, also hier der Permanganatlösung, in die leichtere, das Wasser, emporsteigen, während umgekehrt die Salzlösung durch Einwandern von Wasserteilchen verdünnter wird; das Resultat ist eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der beiden Flüssigkeiten ineinander, unabhängig von Molekulargröße und spezifischem Gewichte, ganz genau so, wie wenn sich zwei mischbare Gase ineinander verteilen. Wir nennen diesen Vorgang Diffusion und erkennen ihn als wesensgleich mit dem Prozesse der Osmose, welche sich vollzieht, wenn die beiden Flüssigkeiten durch eine Membran von Pergament, Ton, Rindsblase o. dgl. getrennt werden, welche für beide Flüssigkeiten gleich durchlässig ist. Das endliche Resultat ist nämlich auch hier ein völliger Konzentrationsausgleich, aber da in der Zeiteinheit durch die trennende Membran mehr Wasserteilchen zum Permanganat als Moleküle dieses Salzes zum Wasser gelangen können, so ergibt sich eine Vergrößerung des Volumens auf Seite der Salzlösung und eine Verminderung auf der Seite des reinen Wassers, also eine Verlagerung der ursprünglichen Flüssigkeitsvolumina. Daß es sich aber hier nicht nur um ein mechanisches Durchwandern der Flüssigkeitsteilchen durch die Poren der Membran handelt, sondern um eine bestimmte Affinität der gelösten Teilchen an das Membranmaterial, beweist die Tatsache, daß bei Verwendung von Pergament als Diffusionsmembran zwischen Wasser und Alkohol mehr Wasserteilchen zum Alkohol wandern als umgekehrt, dagegen bei Benutzung einer Kautschukhaut mehr Alkohol zum Wasser als um-

gekehrt. Die Flüssigkeitsverlagerung ist also in beiden Fällen eine unterschiedliche. Auch hier besitzen wir ein Analogon in der Gasdiffusion, indem beispielsweise Kohlenoxyd durch glühende Eisenplatten nach außen diffundiert, indem sich eine Verbindung des Metalls mit dem Kohlenoxyd bildet, die durch Dissoziation das Gas nach außen abgibt. Im Bereiche der Zelle dürfte es überhaupt rein physikalische Diffusionsvorgänge nicht geben, sondern die durchdringenden Substanzen treten stets in chemisch-physikalische Wechselwirkung mit den Zellelementen, deren Durchlässigkeit größtenteils von ihrem physikalischen Zustande abhängt[1]). So wie eine vollkommen permeable Membran verhält sich jedoch auch die Zellwand nicht, auch sie wird schon eine gewisse Auswahl der in die Zelle ein- und aus ihr herausdringenden Stoffe durch die spezifische Affinität der sie zusammensetzenden und in ihr imbibierten Teilchen zu den diffundierenden Stoffen üben können, ganz abgesehen davon, daß es in der Zellwand selbst zu chemisch-physikalischen Prozessen kommen kann, welche zur Bildung halbdurchlässiger Membranen führen. Wenn also auch die Zellwand im großen ganzen, wenigstens in den Jugendstadien als durchlässig für Wasser und in Wasser gelöste Stoffe gelten kann, so wird sie das doch sicherlich nicht durchwegs bleiben und manche elektive Prozesse können sich wohl auch hier schon abspielen. Wir verdanken grundlegende Untersuchungen nach dieser Richtung Hansteen Cranner[2]), auf die später noch zurückzukommen sein wird und nach welchen die Zellwände ein kolloides Netzwerk aus Zellulose, Hemizellulose und Lipoiden bilden, wodurch sie für die Stoffaufnahme eine große regulierende Bedeutung besitzen.

Ganz andere Erscheinungen als die eben berührten spielen sich an Membranen ab, welche nicht für die beiden durch sie getrennten Stoffe völlig durchlässig sind, sondern nur den einen Stoff durchtreten lassen, dem andern aber die Diffusion verwehren. Solche Membranen heißen semipermeabel und liegen beispielsweise in den sogenannten Niederschlagsmembranen vor, die sich beim Zusammentreffen von Leim und Tannin oder gelbem Blutlaugensalz und Kupfersalzen bilden. Auch Kollodiumhäutchen können bequem mit einer solchen Niederschlagsmembran belegt

---

[1]) S. a. E. B. Meigs, Amer. Journ. of Physiol. **38**, 456 (1915); E. Lenk, Bioch. Zschr. **73**, 15 (1916).

[2]) Hansteen Cranner, Jahrb. f. wiss. Bot. **47**, 289 (1910), **53**, 536 (1914), Ber. d. D. Bot. Ges. **37**, 380 (1919).

werden, während das Anlagern an oder in Tonzellen mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wird nun eine solche, etwa mit Zuckerlösung beschickte Zelle in Wasser getaucht, so läßt die semipermeable Membran wohl die Wasserteilchen eindringen, die Zuckermoleküle aber nicht nach außen gelangen. Infolgedessen wird sich im Innern der Zelle dauernd ein Überdruck ergeben, der mittels Manometers gemessen werden könnte, wenn die Zelle in entsprechender Weise abgeschlossen und mit dem Druckmesser versehen wäre. Die Lösung übt auf die Membran einen Druck aus, welcher dieselbe dehnt, wenn sie nicht an ein festes Widerlager angeschlossen ist; dies ist der Fall, wenn man einen Kupferchloridkristall in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz einträgt: es bildet sich um den Kristall sofort eine halbdurchlässige Niederschlagsmembran von Ferrocyankupfer, in welche alsbald Wasser aus der Ferrocyankalilösung einströmt; die Kupferlösung übt einen Druck auf die zarte Haut aus, welcher diese zum Platzen bringt, so daß neuerdings Kupfersalz und Blutlaugensalz in Kontakt kommen, ein neues Häutchen entsteht, welches wiederum als prall gespannter Beutel an den ersten angegliedert ist, eine Art anorganisches Wachstum vortäuschend. Der Druck, welcher diese sog. Traubesche Zelle gespannt erhält, ist der osmotische Druck. Er ist, wie Pfeffer gefunden hat, proportional der Konzentration, Temperaturkonstanz vorausgesetzt. Die Gesetze, welchen der osmotische Druck gehorcht, sind für unendlich verdünnte Lösungen dieselben wie die Gasgesetze; auch hier ist ja der ausgeübte Druck der Gasdichte proportional[1]). Ebenso wie bei den Gasen nimmt der Druck proportional der Temperatur zu. Das Gesetz des osmotischen Druckes gilt für alle gelösten Stoffe unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit; würde das Lösungsmittel der osmotisch wirksamen Substanz eliminiert und die Substanz den Raum als Gas erfüllen, so würde sie auf die Wände denselben Druck ausüben, den sie in Lösung auf die semipermeable Membran ausübt. Man kann also den osmotischen Druck auch durch die bekannte Gasgleichung $pv = RT$ ausdrücken. Pfeffer hatte als Druck einer einprozentigen Zuckerlösung bei 0^0 den Wert 0,649 Atm. gefunden und da diese Lösung in 34,2 Litern das Molekulargewicht des Rohrzuckers = 342 g enthält, ergibt

[1]) Die Abweichungen bei Konzentrationen, mit welchen der Physiologe in der Regel arbeitet, sind so klein, daß sie vernachlässigt werden können. Findlay, Der osmotische Druck, Dresden u. Leipzig 1914.

das Einsetzen in die obige Gleichung 0,649 · 34,200 cm³ = R 273, woraus sich für R der Wert 81,3 ergibt, während die Konstante R der Gasgleichung den sehr angenäherten Wert 82,07 besitzt. Wäre der Zucker also gasförmig in demselben Raume enthalten, den er in Lösung einnimmt, so wäre der Gasdruck derselbe wie jetzt sein osmotischer Druck. Durch direkte Bestimmungen konnte gezeigt werden, daß Lösungen der verschiedensten Stoffe dieselbe osmotische Wirkung ausüben, daß sie also isosmotisch sind, wenn sie im Verhältnis ihrer Molekulargewichte aufgelöst, in äquimolekularen Mengen zugegen sind. Diese Beziehungen gelten jedoch nur für solche Substanzen, die in ihren Auflösungen keine elektrolytische Dissoziation erfahren, also nicht für die anorganischen Salze, viele Säuren und Basen: bei diesen erscheinen die Werte des osmotischen Druckes viel höher als sie dem Molekulargewichte nach sein sollten, und zwar desto höher, je vollständiger die Dissoziation ist. Auch hier besteht eine Analogie zum Verhalten von Dämpfen darin, daß manche, wie die Ammonsalze oder das Phosphorpentachlorid einen größeren Raum ausfüllen als die Berechnung ergibt und auch hier ist die Ursache der molekulare Zerfall der Verbindung in Dampfform, also der molekularen Dissoziation des Phosphorpentachlorids in Phosphortrichlorid und Chlor oder des Ammoniumchlorids in Ammoniak und Chlorwasserstoff, also der Entstehung mehrerer Mole der Zerfallsprodukte an Stelle der Ausgangsverbindung. Der osmotische Druck in Lösung dissoziierter Substanzen zeigt also je nach dem Grade des Zerfalles einen unterschiedlichen Wert und muß erst mit einem Faktor behandelt werden, der demnach die Differenz ausgleicht und isotonischer Koeffizient von de Vries genannt worden ist; er wird natürlich für die verschiedenen Substanzen verschiedene Werte annehmen[1]).

Mit den Gesetzmäßigkeiten des osmotischen Druckes stehen jene des Dampfdruckes von Lösungen im Zusammenhang. Es ist eine bekannte Tatsache, daß der Dampfdruck von Flüssigkeiten, die fremde Stoffe gelöst enthalten, kleiner ist als jener der reinen

[1]) Diese auf plasmolytischem Wege bestimmten isotonischen Koeffizienten sind indessen mit den auf anderem Wege (Leitfähigkeitsmessung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung) festgestellten nicht direkt vergleichbar, schon deshalb nicht, weil im ersteren Falle die physiologischen Eigentümlichkeiten des Zellmediums in Betracht kommen und weil auch bei rein chemisch-physikalischer Messung physikalische und chemische Wechselwirkung von Ionen, undissoziierten Molekülen, Assoziationen des Wassers eine unkontrollierbare Rolle spielen. (Fitting, Jahrb. wiss. Bot. **57**, 568 (1917), hier auch Literatur und Renner, Biol. Zentralbl. **32**, 436 (1912).)

Flüssigkeit: dadurch wird der Siedepunkt gegen jenen des reinen Lösungsmittels erhöht. Die Verminderung des Dampfdruckes ist proportional der zugesetzten Menge des gelösten Stoffes, die relative Dampfdrucksverminderung bezieht sich aber nicht auf gleiche Gewichte, sondern auf Mole, so daß die Produkte aus der relativen Dampfdrucksverminderung und dem Molekulargewicht konstante Größen sind, oder die molaren Dampfdrucksverminderungen, welche verschiedene Stoffe in denselben Lösungsmitteln hervorbringen, sind konstant und von der chemischen Natur der Stoffe unabhängig. Auch hier gelten dieselben Ausnahmen, wie sie beim osmotischen Drucke sich zeigen, indem alle jene Stoffe, welche infolge ihrer Dissoziation abnorm hohe osmotische Drucke ausüben, auch in bezug auf die Dampfdruckserniedrigung dieselben Abweichungen zeigen. Dieselben Gesetzmäßigkeiten finden sich schließlich bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels durch einen darin gelösten Stoff: auch hier erniedrigen verschiedene chemische Substanzen den Gefrierpunkt um denselben Wert, wenn sie im Verhältnis ihrer Molekulargewichte gelöst sind. Wir können also sagen: Lösungen verschiedener Stoffe in derselben Flüssigkeit, welche die betreffenden Stoffe nach Maßgabe ihres Molekulargewichtes gelöst enthalten, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleichen Siedepunkt und gleichen Gefrierpunkt. Der Zusammenhang mit den Gasgesetzen ist dadurch gegeben, daß der eben aufgestellte Satz nur eine Erweiterung der Avogadroschen Regel darstellt, nach welcher Gase, welche im gleichen Volumen bei gleicher Temperatur dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, den gleichen Druck ausüben. Man kann demnach auch durch alle drei Methoden das Molekulargewicht eines Stoffes bestimmen.

Diffusion und osmotischer Druck spielen neben der Adsorption beim Transport der Stoffe durch die Zelle eine Hauptrolle, der Ausgleich osmotischer Druckdifferenzen stellt eine bewegende Kraft des Zellreaktionsmechanismus dar und kann zum rein physikalischen Hervorrufen von Bewegungen führen. Wir haben vorher davon gesprochen, daß beim Überschichten einer Salzlösung mit dem reinen Lösungsmittel Diffusionsströmungen auftreten, die zu einem Ausgleich der Konzentration führen und daß Schlieren der konzentrierteren Lösung in die spezifisch leichtere Flüssigkeit aufsteigen. Der gelöste Stoff begibt sich also freiwillig aus dem Gebiete größerer Konzentration in jenes der geringeren. Es ist derselbe

Vorgang, wie er sich vollzieht, wenn zwei Gasbehälter miteinander in Kommunikation gesetzt werden, in denen sich Gase unter verschiedenem Druck befinden: auch hier wird der Druckausgleich von Orten höherer Konzentration zu solchen geringerer verlaufen, also auch hier besteht wieder die Analogie zwischen Gasdruck und Lösungsdruck, die Geschwindigkeit der Bewegung ist proportional dem Druckunterschied und einem Koeffizienten, der eine Art Reibung, d. i. den Energieverbrauch darstellt. Diese Koeffizienten, die Diffusionskonstanten der verschiedenen Stoffe sind nun häufig recht verschieden und gewöhnlich umgekehrt dem Molekulargewicht proportional als Ausdruck der Tatsache, daß kleine Moleküle rasch, große langsam diffundieren. Wir besitzen also auch da wieder Beziehungen zum Molekulargewicht. Die Wirksamkeit von Diffusion und Osmose als Reaktionsbedingung in der lebenden Zelle bedingt das stete Aufrechterhalten eines Konzentrationsgefälles daselbst. Es ist nun ein sehr wichtiges Kennzeichen des Lebens, daß dauernd für die Aufrechterhaltung eines solchen Gefälles nicht nur, sondern auch für dessen möglichste Steilerhaltung gesorgt wird. Die Mittel, über welche die Zelle hierzu verfügt, bestehen in dem fortwährenden Austausch von in die Zelle eingehenden Nahrungs- und dieselbe verlassenden Exkretstoffen, wodurch in den verschiedenen Zellpartien verschieden große und verschieden gerichtete Gefälle etabliert werden, ferner in der Umwandlung diffusibler Stoffe in nicht diffundierende hochmolekulare, kolloidale Komplexe, Kuppelung kleinerer Moleküle zu größeren, Protoplasmaströmung und andere intrazelluläre Bewegungsformen, wozu noch physikalisch die Temperaturvariationen kommen. Alle diese Mittel der Reaktionsverlangsamung und -beschleunigung dienen der fortwährenden Erhaltung des Druck- und Konzentrationsgefälles. Die Gesetzmäßigkeit der Diffusionsströmung, welche von A. Fick in eine Formel gekleidet wurde, gilt jedoch ebenso wie die Gesetzmäßigkeiten des osmotischen, des Dampfdruckes und der Gefrierpunktserniedrigung nur für verdünnte Lösungen; mit zunehmender Konzentration einerseits, mit der Anwesenheit anderer gelöster Stoffe anderseits ergeben sich infolge Wechselwirkungen verschiedenster Art Abweichungen von den einfachen Beziehungen zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentrationsgefälle, so daß unter Umständen auch eine Diffusion dem Konzentrationsgefälle entgegen eintreten kann. Dazu kommt noch, daß Diffusions- und osmotische Verhältnisse durch die Zwischenschaltung lebender Scheidewände

wesentliche Veränderungen erfahren, indem dadurch aktive Filtrations- und Triebkräfte, wahrscheinlich elektrischer Natur eingeführt werden[1]; ferner sind die Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Scheidewände vielfach verschieden zusammengesetzt. Die Stoffverteilung erfährt dadurch ebenfalls wesentliche Veränderungen, indem es sich hier um eine Verteilung des gelösten Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln handelt, welche zu einem Gleichgewichte eigener Art führt. In der Zelle handelt es sich immer um die Einstellung eines Gleichgewichtes in der Verteilung eines Stoffes zwischen anderen, und zwar handelt es sich nicht um Verhältnisse, wie sie bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten eintreten, sondern, da die Zelle ein System von festen und gequollenen Stoffen darstellt, die sich in einer Lösung befinden, wird es sich um die Verhältnisse eines sog. heterogenen Systems handeln, in welchem mehrere Phasen als Lösungsmittel für einen Stoff eintreten. Als heterogene Systeme bezeichnen wir solche, die sich mechanisch in verschiedene Teile teilen lassen: so besteht eine gesättigte Salzlösung, in die noch festes Salz eingetragen wird, aus diesen beiden und dem Dampf der Lösung, also aus drei, voneinander mechanisch trennbaren Phasen, von denen jede für sich homogen und von der andern durch eine physische Trennungsfläche abgegrenzt ist. Eis, Wasser und Wasserdampf bilden drei Phasen. Da alle Gase in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, kann ein heterogenes System höchstens eine Gasphase besitzen, auch in bezug auf die flüssige Phase wird in der Zelle Einheit herrschen, da mehrere nicht mischbare Substanzen im Raume einer Zelle nicht vorhanden sind. Dagegen sind die festen Phasen als Lipoide, Eiweißstoffe, komplexe Kohlehydrate stets in der Mehrzahl vorhanden. Wir sagen in diesem Fall, das System bestehe aus mehreren Komponenten, während ein System aus Wasser und Wasserdampf nur eine Komponente besitzt. Auf das Gleichgewicht zwischen zwei beliebigen Phasen üben die Mengen, in denen sie anwesend sind, keinen Einfluß, vorausgesetzt, daß die Mengen der einen Phase nicht zu klein sind. Wenn in zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten ein fester Körper sich in denselben Molekularverhältnissen auflöst, so wird sich von diesem Stoff soviel in jeder der beiden Flüssigkeiten auflösen, als seiner Löslichkeit darin entspricht und

[1]) P. Girard, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **146**, 927 (1908), **148**, 1047 ff. (1909), **150**, 1446 (1910), **159**, 376 (1914), **167**, 351 (1918), **168**, 1335 (1919).

das Verhältnis der entstandenen Konzentrationen, welches sich aus der Verteilung des Körpers zwischen den beiden Lösungsmitteln ergibt, ist der Teilungskoeffizient: beim Schütteln des Stoffes mit den beiden Lösungsmitteln verteilt sich der Stoff darin so, daß das Konzentrationsverhältnis durch das Löslichkeitsverhältnis gegeben ist, ohne daß absolutes oder relatives Volumen der Flüssigkeiten in Betracht kommt. Aber freilich liegen die Verhältnisse in der Zelle schon deshalb komplizierter, weil sich zwischen Flüssigkeit und gelöstem Stoff physikalisch-chemische Prozesse wie Hydratbildungen abspielen können, welche die Löslichkeit in der andern Flüssigkeit verändern. Durch die Gegenwart des einen Körpers, welcher mit dem zu lösenden Stoff sog. „Lösungskomplexe" bildet, ändert sich also die Löslichkeit in dem andern und damit das Verteilungsverhältnis. Besonders der Umstand, daß zahlreiche in Wasser gelöste Substanzen mit diesem Hydrate verschiedener Zusammensetzung bilden, schaltet chemische Prozesse und damit chemische Differenzen in den Verlauf der Lösungsverteilungen ein. Schon Berthollet hat gezeigt, daß die Lösungen chemische Verbindungen seien, und durch die Studien von Mendelejew sowie von Jones[1]) sind die Einflüsse der Hydrate besonders hervorgetreten; bei Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel können, wie Palladin[2]) gezeigt hat, durch die eintretenden unterschiedlichen chemischen Lösungsvorgänge Enzymreaktionen zurückgedrängt werden. Die Verteilung eines Stoffes in der Zelle ist also komplizierterer Natur als nach dem Verteilungssatz zu erwarten wäre. Ferner greifen, da in der Zelle vielfach Kolloide die Rolle des Lösungsmittels spielen, die Phänomene der Adsorption in die Verhältnisse der Lösungsverteilung ein. Es ist aber auch ein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Löslichkeit bis zu einem bestimmten Grade festgestellt worden. Die Verteilung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten zwischen Wasser und einem organischen Solvens vollzieht sich regelmäßig zugunsten des letzteren, während eine Anhäufung von Hydroxylen in der betreffenden Substanz ihre Löslichkeitsverteilung in Wasser begünstigt; eine Verzweigung der Kohlenstoffkette disponiert ebenfalls zur stärkeren Verteilung in Wasser, während die

---

[1]) Jones, H. C. und Mitarbeiter, Americ. chemic. journ. **23**, 89 (1900), **32**, 328 (1904).

[2]) W. Palladin, Biochem. Ztschr. **60**, 171 (1914), **18**, 151 (1909).

größere Länge der Kohlenstoffkette die Verteilung im organischen Lösungsmittel (also z. B. im Lipoid) begünstigt. Der Eintritt von Aldehyd- und Ketongruppen ins Molekül übt denselben Einfluß wie die Hydroxylgruppe, was beispielsweise an der Verteilung des Anthocyans hervortritt, der Teilungskoeffizient wird ferner in besonders hohem Grade durch Anhäufung der Aminogruppe zugunsten des Wassers verändert: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparagin und andere niedrigermolekulare Spaltungsprodukte von Proteinen sind daher vornehmlich in Wasser löslich, die Alkali- und Erdalkalisalze der organischen Säuren sind durchwegs in Wasser viel leichter löslich als in organischen Lösungsmitteln, während sich die freien Säuren umgekehrt verhalten; hier ist der Teilungskoeffizient zwischen Wasser und dem organischen Solvens durch den Grad der elektrolytischen Dissoziation beeinflußt, denn die Ionen sind im allgemeinen alle in Wasser leichter löslich, so daß die Verteilung fast ausschließlich die nicht ionisierten Anteile betrifft, während die Ionen von vornherein völlig ins Wasser übergehen. Besonderes Interesse besitzt die Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und lipoiden Stoffen wie Lezithin und Cholesterin, den Lösungsmitteln, aus denen die Plasmahaut besteht, während in der Zellwand adsorptive Löslichkeiten an Pektine, Eiweißstoffe und Seifen maßgebend sein dürften. Die Diosmose von Stoffen müßte, wenn es sich in der Plasmahaut lediglich um solche Substanzen handelte, desto langsamer erfolgen, je kleiner deren Verteilungsquotient Lipoid : Wasser ist, wie die Lipoidtheorie Overtons es auch tatsächlich annimmt. Da es sich in allen diesen Fällen aber nicht um echte Lösungen, sondern um Quellungen, ganz allgemein um Beziehungen zwischen kolloiden Medien handelt, die überhaupt beim Zellgeschehen die maßgebende Rolle spielen, müssen wir uns mit den Erscheinungen an Kolloiden zunächst genauer vertraut machen.

Die Kolloide. Graham nannte Kolloide solche Substanzen, welche im Gegensatz zu den sog. Kristalloiden Pergamentschläuche oder tierische Blase nicht zu durchdringen vermögen. Viele Kolloide bilden nämlich mit Wasser eine Art Lösung oder vielmehr eine äußerst feine Verteilung, aber immerhin mit erheblicher Teilchengröße, so daß tierische oder pflanzliche Membranen nicht passiert werden können, das Sol, aus welchem Solzustand das Kolloid durch verschiedene Einflüsse, durch Salzzusatz, durch Kochen usw. zu einer mehr oder weniger Wasser festhaltenden Gallerte, dem Gel über-

geführt werden kann. Sole können aber auch in anderer als wässeriger Lösung bestehen und Gele andere Flüssigkeiten festhalten als Wasser, das z. B. durch Glyzerin oder Alkohol verdrängt werden kann. Man spricht dann von Organosolen im Gegensatz zum Hydrosol. In den gelösten Kolloiden, den Solen sowohl als in den Gelen haben wir heterogene Systeme mit flüssigen oder flüssigen und festen Phasen vor uns, die Trennungsflächen, an denen sich die Phasen berühren, sind außerordentlich groß, der Zustand der überaus feinen Verteilung, d. h. einer sehr großen spezifischen Oberfläche ist geradezu das Charakteristikum des kolloiden Gebildes. Wenn man Tonpulver in Wasser fein verteilt, so spricht man von einer Suspension, die feine Verteilung, die beim Schütteln von Öl in Wasser resultiert, nennt man Emulsion und je feiner die Verteilung gediehen ist, desto längere Zeit wird eine Entmischung der beiden Phasen in Anspruch nehmen. Das, was wir als echte Lösung bezeichnen, ist eine bis ins Extrem, d. h. eine bis über unsere Sinneswahrnehmung gediehene feine Dispersion, während die kolloide Lösung, das Sol, an der Grenze zwischen echter Lösung und Suspension resp. Emulsion liegt. Das Ultramikroskop und die Ultrafiltration gestatten das System auch hier in seine Phasen aufzulösen. Wir nennen demnach die weitgehende Suspension bezw. Emulsion des verteilten Mediums die disperse Phase. Ist also Ton in Wasser aufgeschlämmt, Öl in Wasser emulgiert, so ist Ton, bezw. Öl die disperse Phase, Wasser das Dispersionsmittel. Außer Wasser kann Fett oder Lipoidsubstanz wie Lezithin, Cholesterin als Dispersionsmittel auftreten oder als disperse Phase fungieren, ebenso Seifen: die Kolloidsole und -gele gehören zu den dispersen heterogenen Systemen der kolloide Zustand ist eine besondere Form der Verteilung verschiedener Phasen. In der Regel ist die disperse Phase zusammenhanglos, in Stäubchen, Bläschen oder anderen Partikelchen in der andern, zusammenhängenden Phase, dem Dispersionsmittel, verteilt. Unter Umständen kann aber auch die disperse Phase einen Zusammenhang gewinnen, das Dispersionsmittel in Form eines Fadenwerkes, in netzartigen und Wabenstrukturen durchziehen; das ist namentlich im Beginne von Koagulationsprozessen der Fall und hat auch zur Hypothese einer Wabenstruktur im Protoplasma geführt, die aller Wahrscheinlichkeit nach erst durch die Koagulation mittels des Fixierungsmittels zustande gekommen ist. Die ungeheuere Oberflächenentfaltung, mit der die Phasen des kolloiden

Gebildes aneinandergrenzen, bringt eine Reihe eigentümlicher Erscheinungen mit sich, wie Verdichtungsvorgänge, Phänomene der Oberflächenspannung, elektrische Erscheinungen, welche für die Lebensreaktionen alle von Bedeutung sind. Auf dem mikroskopisch kleinen Raume einer Zelle wird dadurch den Reaktionen eine ungeheuer große Fläche geboten, welche beispielsweise nach den Berechnungen von Lobry de Bruyn und Wolff[1]) für einen Kubikzentimeter trockener Stärke, ein Stärkemolekül mit dem Durchmesser von 5 $\mu\mu$ angenommen, bei molekularer Verteilung dieser Stärkemenge, mit dem Lösungsmittel eine Gesamtoberfläche von mehreren tausend Quadratmetern bilden würde. Das ist auch deshalb von Wichtigkeit, weil die Oberflächenenergien ebenso wie andere Energieformen, z. B. Wärme, das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion zu verschieben vermögen.

Beim Ausscheiden aus ihrem Solzustand reißen die Kolloide mehr oder weniger Wasser mit und halten es im Gelzustand nach ihrer Ausflockung zurück; am prägnantesten tritt diese Erscheinung bei Gelatine auf, die schon bei einem Gehalte von 1 % wasserfreier Gelatine zu einem Gel erstarrt. Dabei ist das Verhältnis von fester Substanz und mitgerissenem Lösungsmittel durchaus kein konstantes, sondern schwankt je nach den äußeren Bedingungen in weiten Grenzen. Man kann solche Kolloide, die bei ihrer Ausscheidung ein sehr wasserreiches, quellungsfähiges Hydrogel liefern, als hydrophile den hydrophoben, wasserarmen Gelen gegenüberstellen, die sich an die festen, aus kristalloiden Lösungen durch Kristallisation oder chemischen Prozeß sich ausscheidenden Niederschläge anschließen. Wenn pflanzliche Gebilde wie Pektinlamellen, Ligninsubstanzen usw., die sich aus Hydrogelen ausgeschieden haben, relativ wasserarm erscheinen, so handelt es sich hier nicht um ein hydrophobes Gel, sondern um nachträgliche Wasserabgabe eines hydrophilen.

Die lebende Zelle besteht zum weitaus größten Teil aus kolloiden Substanzen und wir können geradezu den Zustand des Lebens mit dem kolloiden Zustande identifizieren, in dem Momente, in welchem er verlassen wird, löst sich die betreffende Substanz aus dem kolloiden Lebenszusammenhang der übrigen Zellstoffe und wird zum toten Zellexkret, das aber natürlich im Rahmen der Organisation wieder in den Bereich des Lebens gezogen werden

---

[1]) Lobry de Bruyn und Wolff, Rec. Trav. chim. Pays. Bas. **23**, 155 (1904).

kann. Die Kolloide sind, um mit Bechhold[1]) zu sprechen, das Stabile im Organismus, die Kristalloide das Mobile, die überall hingelangen, Heil oder Unheil stiften können. Deshalb sehen wir auch das kristalloide Molekül des Monosaccharids nur auf dem Wanderungswege durch die Zelle bestehen, es geht aber sofort in die kolloide Form des Polysaccharids über, wenn es dauernd oder vorübergehend zum Zellbestandteil werden soll. Das ist auch der Grund, weshalb so viele, in diese Lage versetzte Stoffe, „organoide" Gebilde werden, nicht nur an der Substanz, sondern auch an der charakteristisch prägenden Formbildung der Zelle Anteil nehmen wie die Stärke, die Aleuronkörner und Chloroplasten. Ebenso wie die Kohlehydrate treten auch die Fette als Seifen bei Mobilisierungsvorgängen auf, aber auch als kolloides Medium in Verbindung mit Lipoiden, und am allerausgeprägtesten ist naturgemäß die kolloide Depositions- und kristalloide Wanderungsform der Abbauprodukte bei den wichtigsten Konstituenten der Zelle, den Eiweißstoffen. Am allerwichtigsten für die Verhältnisse in der lebenden Zelle erscheint die Beziehung der Kolloide zum Wasser, welche mit der Beziehung der Kolloide zu den verschiedenartigen Anionen und Kationen innig verknüpft ist. In neuester Zeit wird auch der physiologische Einblick in manche pflanzliche Lebensprozesse wie der Atmung und Transpiration durch die Erkenntnis des Verhältnisses der Biokolloide zum Wasser vertieft. Wasser und Salzlösungen bedingen den für das lebende Kolloid charakteristischen Quellungszustand und sind damit die Hauptbedingung für den scharf definierten physikalischen Zustand, in welchem sich die betreffenden Biokolloide und damit die Organe, welche aus jenen gebildet sind, befinden. Die Stoffe, aus denen die Zelle besteht, bilden nur in jenem bestimmten und stets wechselnden Zustande das, was ihre Lebensreaktionen charakterisiert, außerhalb des Organismus, als chemische Substanzen schlechtweg, zeigen sie sich vielfach ganz verschieden von jenen, die sie selbst im Verband der Zelle waren. Deshalb ist es auch ganz unmöglich, die Erfahrungen und Studien über organbildende Substanzen, die im Reagenzglasversuch gewonnen sind, auf die lebende Zelle zu übertragen und deshalb wird es auch ganz unmöglich sein, jemals die einfachste künstliche Zelle zu erzeugen, wenn wir auch alle ihre Konstituenten

---

[1]) H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, Dresden und Leipzig 1919. Dieses Buch ist wegen seiner lebensvollen Darstellung und seiner zweckmäßigen Disposition namentlich als Einführung in die Kolloidchemie geeignet.

erzeugen können. In dem gegenseitigen, durch den kolloiden Zustand gegebenen Verhältnis der Zellbestandteile zueinander und zu den Kristalloiden liegt das, was wir die Zellorganisation nennen. Die Beziehungen der Kolloide zu Wasser und Salzen müssen uns daher zunächst beschäftigen, die Erscheinungen der Quellung und Adsorption sollen zunächst besprochen werden, es wird aber dafür zweckmäßig sein, eine Trennung der Kolloide in die Gruppen der Suspensoide und Emulsoide vorzunehmen[1]). Die Suspensionskolloide, welche beispielsweise als die bekannten kolloidalen, schwer abzufiltrierenden Niederschläge bei der Fällung von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd oder mancher Sulfide auftreten, stellen eigentlich nur sehr weit verteilte Suspensionen dar und lassen sich auch vielfach durch Zentrifugieren so wie Suspensionen zur Abscheidung bringen, sie zeigen optisch durch Trübung, Opaleszenz und Tyndallphänomen, d. h. die Polarisation des ausstrahlenden Lichtes, das Vorhandensein winziger suspendierter Teilchen an. Wenn die Suspensoide mit Suspensionen vergleichbar sind, so sind es die Emulsoide mit Emulsionen, also mit Suspensionen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten; die Heterogenität ist hier verschwindend, das Dispersionsmittel geht in die disperse Phase über, welche auf diese Weise selbst einer Flüssigkeit angenähert erscheint, die Phasen gehen ineinander über. Während die Suspensoide ebenso wie Suspensionen eine ausgesprochene elektrische Ladung aufweisen und durch Spuren von Elektrolyten ausgefällt werden und zwar umso intensiver, je höher die Wertigkeit des fällenden Elektrolyten, wobei diese Ausfällung irreversibel ist, der disperse Zustand also nach Entfernung des Elektrolyten nicht wiederhergestellt wird, sind die Emulsoide wenig empfindlich gegen Elektrolyten und die Ausfällung ist eine vorübergehende. Ein wesentliches Merkmal ist ihre große innere Reibung; schon minimale Konzentrationen rufen bei Gelatine- und Agarlösung zähflüssige Konsistenz hervor und die Reibungserniedrigung bei Erhöhung der Temperatur ist ganz außerordentlich bedeutend, sie beträgt z. B. für Gelatinelösungen zwischen 21—31° C nahezu 1000%, während die innere Reibung des Wassers sich innerhalb desselben Intervalls bloß um ca. 18% erniedrigt. Beim Schütteln mit Gasen liefern sie stabile Schäume und zeigen Besonderheiten beim Koagulationsvorgang. Der Koagulationsvorgang besteht ja im allgemeinen

[1]) P. P. v. Weimarn, Koll. Zschr. 3, 26 (1908).

in einer starken Oberflächenverringerung der dispersen Phase, welche dabei gewöhnlich ihre Verteilung im Dispersionsmittel aufgibt. Da wir die Emulsoide als Emulsion zweier Flüssigkeiten auffassen können, so mußte hier diese Oberflächenverkleinerung durch Zusammenziehung der einen flüssigen Phase in Form von Tröpfchen- und Schichtenbildung zutage treten. Das geschieht wohl in einzelnen Fällen, die Regel aber ist das Auftreten von Flocken und Gerinnseln, die aber freilich als die Sekundärerscheinung von anfänglichen Tropfenbildungen aufzufassen sind, die zu Waben, Schäumen u. dgl. zusammentreten, welche letzteren aber ebenso ihre flüssige Natur beibehalten haben und nur durch Verhältnisse der Oberflächenspannung zu scheinbar massig-festen Gebilden geformt wurden wie die Wolken des Tabakrauches. Aus allem bisher Gesagten ist zu entnehmen, daß es nicht Kolloidsubstanzen und Kristalloide gibt, welche, wie *Graham*, der Entdecker der Kolloide, wollte, zwei voneinander getrennte Welten vorstellen, daß also nicht die kolloide Form für bestimmte Substanzen gilt, für andere nicht, daß auch nicht allein die Molekulargröße darüber entscheidet, welche Stoffe Kolloide und welche Kristalloide darstellen, sondern daß es sich hier vielmehr um eine Erscheinungs*form*, einen *Zustand* handelt, in welchem mehr oder weniger jede Materie gelegentlich auftreten oder in den sie übergeführt werden kann. Weder Dispersionsmittel, als welches die verschiedensten Flüssigkeiten auftreten können, noch disperse Phase, als welche die disparatesten Stoffe, anorganische sowohl wie organische vertreten sein können, ist für das Zustandekommen des kolloiden Zustandes maßgebend und ein und derselbe Stoff kann anderseits auch sowohl in suspensoidem als in emulsoidem Zustande auftreten. Ausgesprochen kristalloide Stoffe wie Kochsalz sind als Sole erhalten und Albumin zum Kristallisieren gebracht worden, bloße Änderung in der Konzentration der Reaktionskomponenten reicht hin, um denselben Stoff bald in kristalloiden, bald in kolloiden Zustand zu bringen und da in der Zelle naturgemäß fortwährend Konzentrationsverschiebungen im Reaktionsmechanismus vor sich gehen, können wir die Leichtigkeit verstehen, mit der Stoffe der organisierten lebenden Substanz eingefügt und von ihr entlassen werden. Natürlich ist nicht gesagt, daß allein die Überführung in kolloiden Zustand schon ein Teilnehmen der betreffenden Substanz an den Lebensvorgängen bedeutet, aber ohne eine solche Beziehung bleibt die Substanz jedenfalls leblos, während sie vielfach in Gelform

vom lebenden Gebilde abgesondert wird, ohne den Kolloidzustand, sei es dauernd, sei es für längere Zeit aufzugeben, wie die verschiedenen Umwandlungsformen der Zellulose, die Pektine, Schleime, Gummen, Harze. In dispersen heterogenen Systemen ist es aber nicht nur der eigentümliche Zustand des Stoffes, welcher für die besonderen Gestaltungsformen der Zelle maßgebend ist, sondern wie überall ist auch hier für die charakteristische Art der Reaktion die Beziehung der Oberflächenenergie zu andern Energieformen von Bedeutung, die hier in besonders auffallender Art in Erscheinung tritt.

Quellung. Manche feste Substanzen zeigen die Eigenschaft, in Berührung mit Flüssigkeiten oder deren Dämpfen freiwillig in Gallertform überzugehen, indem sie ihr Volumen vergrößern, quellen. Das ist bekanntlich der Fall bei Leimsubstanzen, bei Holz, Rindensubstanz, Samenhülle usw. Die Quellbarkeit ist zunächst solchen Körpern eigen, die aus Gallerten entstanden sind, also allen jenen Substanzen, die von organisierter Masse hervorgebracht wurden, das sind alle Hüll- und Gerüstsubstanzen der Pflanzenwelt. Auch hier gibt es alle Übergänge bis zur echten Auflösung, wie sie sich ergibt, wenn eine feste, in Wasser lösliche Substanz den Zusammenhang ihrer Teilchen aufgibt. Wenn Holz quillt, so erreicht die Vergrößerung seines Volumens, welche durch das Auseinanderweichen der einzelnen Teilchen bedingt ist, alsbald eine Grenze und es erfolgt eher ein Lostrennen großer Massen, ein Zerspringen, als ein weiteres Auseinanderweichen der kleinsten Teilchen, wogegen Leim oder Eiweiß nach dieser Richtung sich unbegrenzt weiter teilt, bis ein „Zerfließen", die Entstehung eines Sols, erfolgt. Bei allen Hüll- und Gerüstsubstanzen handelt es sich um Gele geringer Quellbarkeit und die Erhaltung der äußeren und inneren Form ist diesem Umstande zu danken, während der Inhalt der Zelle stets stark quellungsfähig sich darstellt. Die Quellungsfähigkeit und ihre Erhaltung ist aber nicht nur ein formbildendes Moment, sondern ist auch eine mit der Erhaltung des Lebens unlösbar verknüpfte Zustandseigenschaft der Zelle, welche als normaler Turgor zum Ausdrucke kommt und deren vorübergehende oder dauernde Alteration Krankheitserscheinungen und Tod bedeutet. Die Imbibition mit dem Dispersionsmedium steht ferner auch in inniger Beziehung mit den Verhältnissen und der Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes, ebenso wie mit der Fortleitung von Reizen. Saugkraft und osmotischer Druck werden mitunter syn-

onymisiert[1]); das ist unrichtig, die beiden Kräfte wirken vielmehr entgegengesetzt, die Quellung vermag dem osmotischen Druck das Gleichgewicht zu halten und ihn sogar zu überwinden, wodurch der Zellsaft konzentriert wird. Das Quellungswasser wird bei der Verdunstung schwerer abgegeben als das Lösungswasser. Die Quellbarkeit wird durch Säuren, daher die Quellungsförderung und Keimungsbeschleunigung bei Samen durch Säurespuren[2]), und besonders durch Laugen außerordentlich erhöht[3]). Neutralsalze können das Quellungsvermögen organischer Stoffe sowohl steigern wie herabsetzen und gerade das größere Quellungsvermögen in manchen Salzlösungen ist das wichtigste Prinzip, welches den Osmoseprozessen entgegenwirkt. Der genannte Einfluß wird hauptsächlich von den Anionen ausgeübt, indem eine Erhöhung des Quellungsvermögens für Wasser durch die aufsteigende Reihe Chloride, Chlorate, Nitrate, Bromide, Jodide, Rhodanide erfolgt, während die Entquellung in aufsteigender Reihe durch Azetate, Zitrate, Tartrate, Sulfate begünstigt wird. In saurer oder alkalischer Lösung setzen Neutralsalze das Quellungsvermögen herab und zwar Zitrate am stärksten, Chloride am wenigsten. In allen diesen Fällen sind Quellung und Entquellung reversible Prozesse. Aber auch die Kationen besitzen Einfluß auf das Quellungsvermögen und hier ist es namentlich ihr elektrochemisches Verhalten, ihre Wertigkeit, die von Bedeutung ist. Während z. B. einwertige Kationen die Quellung begünstigen, also die Festigkeit von Zellwandgelen herabsetzen, wirken mehrwertige Kationen dem entgegen, also verfestigend, „entgiftend"; daher die Notwendigkeit „äquilibrierter" Nährlösungen. Der Quellungsdruck, welcher nach Wo. Ostwald erhebliche Beträge erreichen kann, nimmt von den ersten Stadien der Quellung allmählich ab. Waren Scheiben von Laminaria mit Wasser gesättigt, so konnte leicht Wasser ausgepreßt werden, während bei einer Sättigung von 170% ein Druck von 16 Atmosphären, bei 93% Wassergehalt schon 200 Atmosphären dazu notwendig waren. Der

---

[1]) S. a. A. Ursprung und G. Blum, Biol. Centralbl. **40**, 193 (1920).

[2]) S. Traube und P. Marusawa, Int. Ztschr. f. Biol. **2**, 370 (1915).

[3]) W. Pauli, Pflügers Archiv **67**, 225 (1897), E. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 395 (1890), **28**, 210 (1891), K. Spiro, Ztschr. f. physiol. Chem. **26**, 233 (1898), Wo. Ostwald, Pflügers Arch. **108**, 563 (1905), M. H. Fischer, Das Ödem usw., Dresden 1910, Schade, Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. **14**, 1 (1913), Hauberrisser u. Schönfeld, Arch. f. exp. Path. u. Ther. **71**, 102 (1913).

Quellungsdruck der Pflanzenwurzeln vermag bekanntlich Felsen zu sprengen und die Kompensation des Quellungsdruckes von Stärke erfordert nach H. Rodewald einen Aufwand von 2523 Atmosphären und die Hubwirkungen, welche quellende Samen oder Laminariascheiben ausüben, sind bekannt. Die quellbaren Kolloide nehmen solange Wasser auf, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt und geben anderseits an trockene Luft wieder Wasser bis zur neuerlichen Einstellung eines Gleichgewichtes ab. Quellung und Entquellung können bei demselben Objekte beliebig oft eintreten und die betreffenden Gele werden daher auch elastische genannt. Diese Vorgänge besitzen bekanntlich biologische Bedeutung bei den hygroskopischen Krümmungen und Bewegungen vieler Früchte und Samen, beim Übergang von latentem in aktives Leben bei manchen Pflanzen und Dauerformen. Durch andere Mittel als Verdunstung, also längere Behandlung mit Alkohol, Formaldehyd und dergl., überhaupt durch zu weitgehende Dehydration geht das Quellungsvermögen, offenbar durch chemische Veränderung des Emulsoids dauernd verloren. Verschieden von den elastischen Gelen verhalten sich die unelastischen, z. B. hitzekoaguliertes Eiweiß, welches, in Wasser gelegt, wohl etwas quellen kann, aber durchaus nicht mehr an Volumen so zuzunehmen vermag wie vor der Koagulation. Die unelastischen Gele, welche die Stützsubstanzen der Zelle bilden, entstehen wohl aus den elastischen durch einen ähnlichen Vorgang, wie er bei der Formaldehyd- oder Chromsäurehärtung mikroskopischer Präparate technisch durchgeführt wird. Sicherlich spielen dabei auch die Erscheinungen der Oberflächenhautbildung mit, wie sie sich stets bei Angrenzen einer verunreinigten Flüssigkeit, also eines dispersen Systems, an ein Gas in der Grenzfläche bilden. Die Bildung solcher Kolloidhüllen, welche das Kolloid gegen andere Phasen abgrenzen, wird durch Vergrößerung der Oberfläche beschleunigt und man kann beispielsweise aus einer Eiweißlösung, das Eiweiß durch Schütteln in den Schaum aus der Lösung herausbringen und zu einer festen Haut werden lassen. Auf diese Weise können auch Enzyme inaktiviert werden, indem sie sich an der Grenzfläche in Gelform anhäufen, und vielleicht liegt darin die einfache Methode, durch welche die Enzyme, wenn ihre Wirksamkeit aufhören soll, in Zymogenzustand übergeführt, „eingesperrt“ (Palladin) werden, wobei freilich diese Überführung reversibel erfolgt ist[1]).

[1]) S. a. M. Jacoby, Bioch. Ztschr. **104**, 316 (1920).

Hierher gehören die Änderungen, welche ein Gel beim Gefrieren und Wiederauftauen erfährt. Es handelt sich auch hier um Wasserentzug und Wasserzufuhr, so wie bei der Entquellung und Quellung. Dabei verhalten sich die einzelnen Kolloide gleichfalls sehr verschieden, bei den einen kann der Vorgang beliebig oft wiederholt werden, ohne daß sich eine Stoff- oder Strukturveränderung zeigt wie bei der Stärke, während wieder andere wie das Eiweiß durch das Gefrieren irreversibel verändert werden. Das Wasser, welches unelastische Gele enthalten, wird nur schwer abgegeben und deshalb können Dauerformen von Pflanzen, wie Samen, Sporen usw. auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt werden, ohne daß sie erfrieren. Bei einer Amöbe dagegen sah Molisch[1]) nach kurzer Zeit bei — 9 °C ihre Bewegung allmählich einstellen und zu einem unregelmäßigen Netz erstarren, zu einem Eisklumpen, der von einem höchst komplizierten Gerüstwerk, bestehend aus sehr wasserarmem Plasma, konzentriertem Zellsaft und Luftbläschen durchsetzt war. Nach dem Auftauen war das homogene Aussehen der intakten Zelle verschwunden und es bot sich das Bild eines grobporigen Schwammes, indem das Plasmagerüst der jetzt natürlich abgestorbenen Zelle erhalten geblieben und die Netzräume von Wasser erfüllt waren. Bei den Zellen von Spirogyra konnte beobachtet werden, wie die Zellen schnell durch Wasserentzug schrumpften, das Chlorophyllband zusammengedrückt und nur als grüne undifferenzierte Masse erschien. Nach dem Auftauen dehnten sie sich wohl wieder aus, blieben aber gequollene Klumpen. Die durch Eisbildung entzogenen Wassermengen sind relativ sehr große. Da durch den Entzug des Dispersionsmittels die Struktur des Kolloids geändert wird, muß der emulsoide Zustand aufgegeben werden, der gerade für die Lebensreaktionen von Bedeutung ist, es ist deshalb sehr verständlich, daß der Tod schon beim Gefrieren und nicht erst, wie man vielfach früher annahm, beim Wiederauftauen erfolgt. Daß für verschiedene Pflanzen ein spezifisches Wärmeminimum zum Tode führt und daß durch Gefrieren chemische Stoffumlagerungen erfolgen, tritt als sekundäres Moment gegen die primäre Architekturänderung der lebenden Substanz zurück. Wenn allerdings bei manchen Pflanzen der Tod oder tiefe Schädigungen schon bei Temperaturen weit über dem Gefrierpunkt erfolgen, so kann man daran denken, daß koordinierte Vorgänge

[1]) H. Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen. Jena 1897; Flora 1907, S. 121.

nunmehr mit ungleicher Geschwindigkeit verlaufen und dadurch nicht mehr aufeinander eingestellt sind. Dadurch kann es zum Überwiegen eines Vorganges, z. B. der Wasserabgabe, kommen, während die Wasseraufnahme eingeschränkt ist, so daß die Wasserbilanz gestört wird. Auch bei unbelebten Kolloiden zeigen sich dem Gefrieren gegenüber ähnliche Unterschiede wie bei lebenden Zellen. Während bei einigen schon eine geringe Abkühlung genügt, um ihre Eigenschaften dauernd zu verändern, werden andere auch durch Temperaturen vom Grade der flüssigen Luft nicht merklich alteriert. Im allgemeinen sind, wie H. W. Fischer[1]) gezeigt hat, die Veränderungen, die sie erfahren, reversibel, doch treten bei Abkühlung auf ganz bestimmte Temperaturen irreversible Veränderungen auf. Pflanzenzellen verhalten sich nach dieser Richtung genau so wie ein anorganisches Gel und die Gefriererscheinungen in einer Gelatine, die Scheidung zwischen Wasser und Kolloid, die Bildung eines von Eiskristallen unterbrochenen Netzwerkes bietet auch denselben Anblick wie eine gefrorene Amöbe oder ein Schnitt durch das zartmaschige Parenchym eines Organs. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß durch Elektrolytzusatz die Quellbarkeit von Kolloiden stark beeinflußt wird und wie namentlich Säuren und Alkalien die Quellbarkeit steigern. Wo. Pauli und seine Schüler konnten bei besonders reiner Gelatine die starke Wirkung der H-Ionen auf die Quellbarkeit wirksam dadurch zeigen, daß man mit zwei Gelatinestreifen infolge stärkerer Quellung in gewöhnlichem Leitungswasser gegenüber ausgekochtem und destilliertem sogar den Kohlensäuregehalt des ersteren zeigen kann.

Von größter Bedeutung für die Zellfunktionen sind die Erscheinungen der konstanten Festhaltung einer bestimmten Wassermenge, an deren Vorhandensein die Lebensbetätiguug gebunden und die in einem nicht unterschreitbaren Minimum eine conditio sine qua non der Lebensfähigkeit ist. Auch die anorganischen und organischen Kolloide besitzen die Fähigkeit einer zäh festgehaltenen Stabilität in bezug auf das Quellungswasser, der lebenden Zelle kommt aber auch das Vermögen zu, „unter geänderten äußeren Bedingungen ihren Quellungszustand dadurch festzuhalten, daß sie ihre Quellfähigkeit durch chemische Umlagerungen spontan ändert, andererseits vermag sie auch unter bestimmten physiologischen und pathologischen Bedingungen auf einen anderen,

[1]) H. W. Fischer, Beiträge z. Biologie der Pflanzen, **10**, 133 (1911).

wiederum konstanten Quellungszustand zu kommen"[1]). Solche chemische Umlagerungen sind beispielsweise die Verwandlung von Kohlehydraten in Säuren, wie sie z. B. bei den fleischigen Blättern der Sukkulenten sich vollzieht und hier den biologischen Zwecken der Wasserversorgung dient. Ebenso zeigen wachsende Pflanzenteile saure Reaktion, und der große Säuregehalt reifender Früchte mag mit demselben Momente zusammenhängen. Im kolloiden System der Zelle findet eine Verteilung des Dispersionsmittels Wasser auf die verschiedenen Zellbestandteile statt, von denen die Zellbaubestandteile wie Plasma den nicht am strukturellen Aufbau teilnehmenden Stoffwechselprodukten und Reservestoffen auch betreffs der Wasserbindung gegenüberstehen. Nur der Quellungszustand der letzteren ist veränderlich und somit ist es nur dieses Wasser, welches für die Zellfunktionen in Betracht kommt; dagegen ist der Quellungszustand der Baubestandteile der Zelle innerhalb weiter Grenzen konstant und von den Zustandsänderungen unabhängig. Eine solche Differenzierung ist durch Oberflächenwirkung ermöglicht. Die für Änderung der Wasserverteilung im Zellinhalte in Betracht kommenden Konstituenten lassen sich nach Přibram nach ihren Beziehungen zum Quellungswasser einteilen 1. in solche, welche wie mineralische Elektrolyte, Monosaccharide usw. im Quellungswasser gelöst sind, 2. in solche, die im Zellwasser gequollen sind wie die Proteine und Lipoide und schließlich 3. in die wasserunlöslichen, nicht quellbaren Fette. Die gelösten Elektrolyten und Nichtelektrolyten haben nach den grundlegenden Untersuchungen von F. Hofmeister[2]) und Wo. Pauli[3]) einen bestimmenden Einfluß auf den Quellungszustand der Kolloide, wobei die verschiedenen Kolloide durch ein und denselben Elektrolyten verschieden beeinflußt werden, indem beispielsweise Eiweiß in seiner Quellungsfähigkeit durch kleine Säuremengen wesentlich erhöht, Lezithin durch eben dieselben herabgesetzt wird. Auf die Quellung der Eiweißkörper befördernd wirken besonders Alkali-

---

[1]) E. Přibram, Kolloidchem. Beihefte **2**, 1 (1910). Über Änderung der Zusammensetzung des Gels bei der Quellung auch L. Arisz, Kolloidchem. Beih. **7**, 1 (1915), über Wärmeentwicklung E. Rosenbohm, ebenda, **6**, 177 (1914); über den Einfluß des Lichtes H. Stintzing, ebenda, **6**, 237 (1914).

[2]) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **24**, 1 (1888), **25**, 1 (1889), **28**, 210 (1891).

[3]) Wo. Pauli, Hofm Beitr. z. chem. Physiol. **3**, 325 (1903), **5**, 27 (1904), **7**, 531 (1906), Arch. f. d. ges. Physiol. **78**, 315 (1906), Ergebn. d. Physiol. **1**, 1 (1902), **3**, 155 (1904), **6**, 105 (1907).

chloride und Nitrate, Phosphate und Aminosäuren, quellungshindernd wirken Zucker und einzelne Salze organischer Säuren, doch komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, daß die einzelnen quellungsbeeinflussenden Komponenten vielfach antagonistisch wirken. Die quellbaren Substanzen wie Proteine und Lipoide bilden große Molekularkomplexe, die durch Wasser nicht dissoziiert werden und welche das Wasser durch Absorption gebunden halten. Die Fette üben, obwohl an sich nicht quellbar, doch auf die Wasserverteilung in der Zelle vermöge ihrer Adsorptionsverbindungen mit anderen Kolloiden und dadurch. daß sie für Lipoide ein Lösungsmittel darstellen, einen wichtigen Einfluß aus. Ferner ist das bloße Vorhandensein mehrerer Kolloide verschiedenen Charakters in der Zelle nebeneinander schon deshalb und auch dann von Bedeutung, wenn sie keine Verbindung miteinander eingehen, da das eine Kolloid infolge des verschiedenen Adsorptionsvermögens der einzelnen Kolloide für Elektrolyte und Nichtelektrolyte ein verschiedenes ist, das andere durch seine bloße Gegenwart vor Zustandsänderungen schützen kann, so daß es als „Schutzkolloid“ wirkt. Der Wassergehalt der einzelnen Zellbestandteile ändert sich aber auch durch die verschiedenen in ihnen ablaufenden chemischen Vorgänge, durch welche Wasser verbraucht oder Wasser zur Disposition gestellt wird. Wesentlich ist, daß im Innern der Zelle kein freies, sondern fast nur an kolloide Oberflächen gebundenes Wasser vorkommt[1]). Nach dieser Richtung sind auch gerade die Fette wirksam, indem einerseits durch Lipolyse aus Fetten freie Fettsäuren und andererseits Seifen entstehen, wodurch Emulsoide gebildet werden, die gegen Änderungen des Elektrolytgehaltes sehr empfindlich sind und die sich namentlich gegen isosmotische Lösungen von Alkalisalzen einerseits, Erdalkalisalzen andererseits verschieden verhalten. Die Gegenwart des Kaliums führt zu intensiverer Flüssigkeits**aufnahme**, die des Kalziums zu Flüssigkeits**abgabe**. Bei allen diesen Prozessen führt die einfache Umkehr der Bedingungen wieder den ursprünglichen Zustand des Kolloids herbei, wobei allerdings die Reversion einen anderen Weg gehen kann als jener war, auf welchem der jetzige Zustand erreicht wurde. Wo. **Pauli** nennt die einfache, denselben Weg einschlagende Rückkehr den **homodromen**, die Rückkehr auf einem anderen Wege den **heterodromen** Ablauf. Vollkommen reversibel sind solche Vorgänge allerdings nur innerhalb kurzer

[1]) E. **Herzfeld** und R. **Klinger**, Bioch. Ztschr. 88, 232 (1918).

Zeiträume, während innerhalb längerer Zeiträume die Vorgänge einem Endzustande zustreben, der schließlich als Tod die Irreversibilität vollständig macht.

Innerhalb kurzer Zeiträume ist hier das Massenwirkungsgesetz in Geltung, welches besagt, daß nicht nur die Art, sondern auch das gegenseitige Mengenverhältnis die Resultierende der miteinander reagierenden Komponenten Kolloide, Elektrolyte und Wasser bestimmt. Wenn also die Zelle als Gesamtkomplex ihren Quellungszustand mit bemerkenswerter Konstanz bewahrt, spielen sich innerhalb der einzelnen kolloiden Zellkonstituenten Quellungsvorgänge ab, die mit Arbeitsleistung einhergehen, da durch Quellungsprozesse Energie verbraucht wird. Diese Arbeitsleistung kann in einer Ortsbewegung frei beweglicher Zellen oder in einer bereits erwähnten, zur Krümmung eines Organs führenden Lageveränderung im Verband stehender Zellen bestehen. Da nicht der ganze Quellungsdruck in mechanische Energie verwandelt wird, sondern auch in andere Energieformen durch Umwandlung übergeht, so kann es also aus rein physikalischen Ursachen zur Entwicklung von Wärme, Licht u. dgl. kommen, es ist also nicht nötig, stets chemische Zellvorgänge dafür in Anspruch zu nehmen, wobei aber natürlich solche chemischen Prozesse, wie oben ausgeführt wurde, primär für das Zustandekommen der Quellungsverlagerungen in Betracht kommen. Wir werden später auch Quellungserscheinungen bei der Bildung äußerer und innerer Formbildungen der Zelle beteiligt finden. In neuester Zeit haben speziell die Verhältnisse der Elektrolyte zu den Zellwandkolloiden mit Rücksicht auf die Wasserversorgung Bedeutung gewonnen, wodurch gleichzeitig Licht auf die antagonistischen Salzwirkungen geworfen wird, die später zur Sprache kommen sollen.

Adsorption. Nach den schönen Untersuchungen von Hansteen Cranner[1]) muß die jugendliche Zellwand als Hydrogelkomplex aufgefaßt werden, dessen feste Phase aus den hydrophilen Kolloiden Zellulose + Pektin + kolloidalen Lipoiden zusammengesetzt ist. Daß die Zellwand nicht, wie das so häufig angenommen wird, als völlig permeable Membran fungiert, sondern kraft ihrer kolloidalen Beschaffenheit spezifische Affinitäten im Stoffaustausch geltend machen

[1]) B. Hansteen Cranner, Jahrb. f. wiss. Bot. **53**, 536 (1914); Ber. d. d. Bot. Ges. **37**, 380 (1919); H. Devaux, Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **132**, 717, **133**, 58 (1901), **162**, 561 (1916); Ch. A. Shull, Botan. Gazette **56**, 169 (1913); A. Rippel, Ber. d. d. Bot. Ges. **36**, 202 (1918).

wird, geht schon aus der Speicherung gewisser Farbstoffe in der Zellwand hervor. Tatsächlich adsorbieren auch die Zellwände Metallverbindungen in verschiedenem Ausmaße und es kann Verdrängung der Adsorbate durcheinander stattfinden. Mit dieser Fähigkeit der Zellwände dürfte auch eine andere wichtige, noch immer nicht geklärte Frage der Physiologie zusammenhängen, nämlich die nach den „Ausscheidungen" der Wurzelzellen. Baumann und Gully[1]) konnten zeigen, daß die Zellwände von Sumpfmoosen infolge ihres kolloidalen Zustandes die Fähigkeit besitzen, Salze zu zerlegen und die Kationen zu adsorbieren, so daß die Anionen zurückblieben und die Ausscheidung einer Säure vortäuschen[2]); in ähnlicher Weise mag es sich auch bei den Wurzelzellen höherer Pflanzen verhalten. In eigenartiger Weise dürfte hier das Licht oder die durch das Licht bewirkten Stoffwechselprozesse eine Rolle spielen, denn Molisch[3]) konnte zeigen, daß die Nährlösung von im Lichte vegetierenden Pflanzen die Fähigkeit annimmt, Phenolphthalein zu röten, welche Fähigkeit im Dunkeln verschwindet; hier ist also das Verhalten entgegengesetzt zu jenem, welches als Wurzelausscheidung angesprochen wird. In Hansteen Cranners Versuchen zeigte sich nun, daß die lipoidhaltigen künstlich isolierten Zellmembranen viel weniger Wasser aufnehmen, wenn sie mit Kalziumionen in Berührung stehen, als wenn Alkaliionen sie beeinflussen, während umgekehrt die Wasserabgabe durch das Kalziumsalz beschleunigt wird, ganz ähnlich, wie es sich auch bei der lebenden Zelle verhält. Die mit Kalkpektinat und Kalkseife imprägnierte Membran zeigte die geringste Wasseraufnahme und stärkste Transpiration, die mit Pektinat und Kaliseife beschickte größte Wasseraufnahme und kleinste Wasserabgabe. H. Freundlich[4]) zeigte, daß die Fähigkeit der Kolloide Ionen zu adsorbieren, in erster Linie von ihrer Wertigkeit abhängt und zwar werden mehrwertige Ionen wesentlich stärker adsorbiert als einwertige; nun wird aber die Adsorption eines Ions durch ein anderes beeinflußt und in um so stärkerem Maße verhindert, je stärker die Adsorbierkarkeit des letzteren ist. Dadurch könnte die ungenügende Aufnahme von Kali durch kalkfeindliche Pflanzen in kalkreichen

[1]) Baumann u. Gully, Mitt. d. k. bayer. Moorkulturanst. 1910, S. 31; A. Wieler, Ber. d. d. bot. Ges. 30, 394 (1912).

[2]) S. dagegen Sven Odén, Ber. d. d. botan. Ges. 34, 648 (1916); Wieler a. a. O.

[3]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien 1909, 1910.

[4]) H. Freundlich, Kolloidzschr. 1, 321 (1906/7).

Böden, die Giftwirkung reiner Salzlösungen und die eigentümlichen Beziehungen von Kalk zu Magnesia, die sich ja auch nach anderer Richtung physiologisch und auch chemisch (Übergangsstellung von Alkalien zu Erdalkalien im periodischen System der Elemente) wie ein Alkalimetall verhält, verständlich werden. So wie kalkfeindliche Pflanzen auf Kalkboden gedeihen können, wenn dieser reichlich Kalisalze enthält, so muß auch zwischen Kalk und Magnesia ein bestimmtes Regulativ, der Kalkfaktor, bestehen. Die reinen Salzlösungen der Alkalien erzeugen Verschleimung der Wurzelwände und es ist eine ältere Erfahrung, daß Alkalisalze eine Lockerung der Wandsubstanz bewirken, während Kalksalze auf deren Verfestignng hinwirken: es ist ein plausibler Gedanke, daß es sich hier um einen ähnlichen Vorgang handelt wie beim Zerfließen von Alkaliseifen im wässerigen Medium, während Kalkseifen bekanntlich im Wasser schwer löslich sind, wofern wirklich fettsaure Salze in der Wandsubstanz eine Rolle spielen. Solche Adsorptionsvorgänge müssen natürlich auch die Konsistenz und Festigkeit der Zellwand lebender Zellen bestimmen und die richtigen Adsorptionsbeziehungen der Wandkolloide zu den Elektrolyten die Plastizität derselben beeinflussen.

Eine Adsorption stellt sich im allgemeinen dar als eine Änderung in der gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase an irgendeiner Grenzfläche: wird die Konzentration erhöht, so spricht man von positiver, wird sie erniedrigt, von negativer Adsorption. Nicht nur Elektrolyte können von Kolloiden adsorbiert werden, sondern es kommt auch gegenseitige Adsorption kolloider Teilchen vor, wobei es sich um Erscheinungen handelt, die echten chemischen Reaktionen bis auf den Umstand gleichen, daß die Reaktionsprodukte nicht nach dem Gesetze der konstanten Proportionen zusammengesetzt sind. Wenn man die Chloride der Farbbasen Kristallviolett oder anderer Farbstoffe, welche in Wasser gelöst sind, mit Kohle schüttelt, so wird das Salz gespalten und die Farbbase wandert in die Kohlenoberfläche, das Filtrat enthält den größten Teil der Chlorionen. Der bekannteste Fall einer solchen Adsorption unter Spaltung der Elektrolyte ist die Trennung von Kaliumsulfat durch Braunstein, welcher neben dem neutralen Salz noch Kalilauge adsorbiert, so daß Schwefelsäure in der Lösung zurückbleibt: es ist derselbe Fall, wie wir ihn bei Betrachtung der hypothetischen Wurzelausscheidungen bezüglich des kolloiden Zellmediums und der Bodensalze vor uns haben. Die „Speicherungs-

erscheinungen" kleinster Stoffmengen aus sehr verdünnten Nährstofflösungen einerseits (die Zuckerrübe speichert in deutlichen Mengen Vanadin, Rubidium, Jod, die sich im gedüngten Boden sicher nur in Spuren finden), die anaphylaktische („oligodynamische") Wirkung kleinster dargebotener Giftspuren andererseits, ist darauf zurückzuführen, wohl auch die Stimulationswirkung kleiner Giftmengen, die infolge weitgehender Adsorption an Plasmakonstituenten ihren Einfluß auf den Ablauf von Stoffwechselvorgängen entfalten. Adsorptionserscheinungen sind für die kolloide Verteilung das, was die wahren Lösungserscheinungen im engeren Sinne für die osmotischen Lösungen bedeuten[1]). Aber auch die Erscheinungen an Oberflächen wie Spannungsphänomene, kapillare Saugung, Hautbildungen usw. sind mit allen ihren energetischen Folgeerscheinungen wie Erhöhung der Reaktionskinetik infolge Vergrößerung der Oberfläche, Wärmeentwicklung Adsorptionserscheinungen. Die Regulierung der Wasserspeicherung, die Konzentration der Kohlensäure an Grenzflächen gehört hierher. Die Gele der Zellmembran sind überdies quellungsfähig und werden darin von Säuren, Alkalien, Neutralsalzen beeinflußt, so daß neben den eigentlichen Adsorptions- auch Lösungserscheinungen wirksam sind, wozu noch kommt, daß ja die Zellhautgele mit einem Netz plasmatischer Sole durchsetzt sind. Das Festhalten mehrwertiger Ionen wie Kalzium, Magnesium in der Mittellamelle, Mangan, Eisen in den Zellwänden bei Algen und Bakterien[2]), aber auch die Adsorptionsbindungen der Phosphationen an Stärkekörner, die Verdrängung einzelner adsorbierter Ionen durch andere beim „Aufschließen" des Bodens durch die Pflanzenwurzeln[3]) resp. die hochquellbaren, elektronegativ aufgeladenen Zellmembranen erfährt dadurch eine befriedigende Deutung. Adsorptionsaffinitäten spielen aber auch zwischen Kolloiden selbst eine Rolle, die wohl von dem elektrischen Ladungssinn derselben bestimmt ist, wie ja überhaupt Oberflächen den Sitz elektrischer Ladungen ausmachen. Die zahllosen Emulsoide und Suspensoide des Plasmas umgeben sich daher mit dünnen Häutchen von Schutzkolloiden, die wohl meist durch Adsorption von durch Spuren einer Fettsäure elektrisch negativ aufgeladenem Plasmakolloid an elektropositive Alkaliseifen gebildet sind. Daß die verschieden starke Adsorptionsfähigkeit verschiedenwertiger Ionen mit Bevor-

[1]) F. Czapek, Jahrb. f. wiss. Bot. **56**, 91 (1915).
[2]) H. Molisch, Mikrochemie, Jena 1913, 53.
[3]) L. Jost, Pflanzenphysiologie, Jena 1913, 121.

zugung der höherwertigen, z. B. Aluminium vor Kupfer[1]) eine Rolle spielt, wurde bereits erwähnt und erklärt die Notwendigkeit eines „äquilibrierten“ Salzgemisches als Nährlösung, d. h. eines solchen, das den Ionengehalt des Plasmas in keiner Weise durch Adsorptionsverdrängung stört. Auch die Bildung von Zymogenformen, das Unwirksamwerden von Enzymen, ihr Freiwerden hängt mit Adsorptionserscheinungen und elektrischen Ladephänomenen zusammen, wie sie im wechselnden Getriebe des Zellhaushaltes sich abspielen, wobei aber auch rein chemische Bindungen mitspielen, die ja gerade bei den Enzymen in bezug auf die Notwendigkeit einer sterischen Übereinstimmung zwischen Körper und Antikörper zum Ausdruck kommen. Im allgemeinen wird die Enzymwirkung durch Herabsetzung der Dispersität[2]) und Verkleinerung der aktiven Oberflache gehemmt.

Die Gleichmäßigkeit der Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel wird gestört, wenn man einen festen, selbst fein verteilten Stoff, z. B. Kohlenpulver, mit dem Kolloid schüttelt: man nimmt dann wahr, daß ein Teil der dispersen Phase das Dispersionsmittel verlassen hat und an die Oberfläche des hinzugefügten Körpers gewandert ist. Es handelt sich hier um eine Art physikalisch-chemischer Bindung an die dritte Phase, wie sie beispielsweise beim Entfärben von Farbstofflösungen durch Holzkohle stattfindet und wie sie in der Pflanzenzelle zu zahlreichen Einlagerungen und Speicherungen Veranlassung gibt und geradezu als spezifische Eigenheit der Zellwand auftritt. Der Umfang der Adsorption setzt sich additiv aus dem spezifischen Adsorptionsvermögen des Adsorbens und der spezifischen Adsorbierbarkeit des Adsorbendums zusammen, so daß es sich hier um unspezifische „apolare“ Adsorptionen handelt[3]). Nebenbei sei erwähnt, daß Adsorptionserscheinungen auch für Trennung und Analyse von Farbstoff- und Enzymgemischen von Goppelsroeder[4]), Grüß und in konsequentester Weise von Tswett ausgewertet worden sind. Adsorptionserscheinungen werden wir auch bei den

---

[1]) J. Szücs, W. Sitz.-Ber. 1910; Endler, Biochem. Zschr. **42**, 440 (1912), **45**, 359 (1912).

[2]) M. Neuschlosz, Bioch. Zschr. **181**, 45 (1920).

[3]) L. Michaelis und P. Rona, Bioch. Zschr. **102**, 268 (1920).

[4]) F. Goppelsroeder, Kapillaranalyse, Basel 1906; J. Grüß, Ber. d. d. bot. Ges. **26a**, 191, 620 (1908), **27**, 313 (1909), Abderhaldens biochem. Arb. meth. VI, 239; A. Tswett, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 316, 384 (1906).

physikalisch-chemischen Kräften der Formbildung in Betracht zu ziehen haben, in ihnen liegt sicherlich ein Teil der rhythmischen und gestaltbildenden Faktoren der Zelle verborgen, Änderungen in der Dichtigkeit des Mediums mögen den durchwandernden Stoffen fortwährend neue Bedingungen des Adsorbiertwerdens schaffen, wobei natürlich auch die chemische Natur des Adsorbates eine Rolle spielt. Wenn wir ein in wasserfreiem Lösungsmittel gelöstes Farbstoffgemisch durch eine getrocknete Säule aus Kalziumkarbonat durchsenden, wie das Tswett zuerst durchgeführt hat, so sehen wir das homogene Farbstoffgemisch sich in Zonen ausbreiten, indem sich die einzelnen Farbstoffanteile je nach ihrer spezifischen Adsorbierbarkeit gegenseitig verdrängen, wodurch die fächerförmige Nebeneinanderlagerung zustande kommt. Wir mögen uns das Zellmedium als solches Tswettsches Filter vorstellen, wobei es sich aber um ein infolge möglicher Dichtenänderungen gewissermaßen unstabiles Filter handelt. Auch die spezifische Adsorbierbarkeit der einzelnen Elektrolyte und Nichtelektrolyte dürfte eine Rolle spielen, während heute für die Verschiedenheit der Organbildung in etwas primitiver Weise stets nur Salze einerseits, Zucker andererseits in Anspruch genommen werden.

Wir nennen den eingeführten Stoff, der die Konzentrationsänderung herbeiführt und das Adsorbat an seiner Oberfläche vereinigt, das Adsorbens. Es war vorhin davon die Rede, daß positive und negative Adsorptionen je nach der Erhöhung oder Erniedrigung der Konzentration an der adsorbierenden Oberfläche unterschieden werden. Für die Adsorptionen ist von besonderer Wichtigkeit das Gibbssche Theorem, welches besagt, daß die Grenzschicht eines kolloidalen Systems gegen eine dritte Phase eine andere Konzentration zeigt als der übrige Teil des Dispersoids und daß Stoffe, welche die Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels gegen eine andere Phase erniedrigen, die Tendenz haben, in die Oberfläche zu wandern und auf diese Weise die Oberflächenspannung zu verringern, während Stoffe, welche die Oberflächenspannung erhöhen, ins Innere gehen, also negativ adsorbiert werden. Jede Grenzfläche eines dispersen Systems ist der Sitz einer Kraft, der sog. Oberflächenspannung, indem auf die im Innern des Dispersionsmittels liegenden Teilchen von allen Seiten Anziehungskräfte ausgeübt werden, während auf die Teilchen der Oberfläche nur die benachbarten und die im Innern befindlichen Teilchen einen Zug ausüben; ferner wirken die Teilchen

beider Phasen, welche sich berühren, aufeinander anziehend und das Resultat ist das Zustandekommen der Oberflächenspannung. Jedoch ist die Beständigkeit der durch Oberflächenspannung gebildeten Grenzschicht sehr von dem Vorhandensein positiv adsorbierter Teilchen abhängig. Reinstes Wasser besitzt keine Oberflächenbeständigkeit und absolut reine Glasscheiben, welche in solches Wasser bis zur Berührung eingetaucht werden, lassen sich ohne besondere Kraftanstrengung wieder abheben, während die geringste Verunreinigung schon eine relativ große Oberflächenzähigkeit zur Folge hat. Sekundär können aber infolge der hohen Konzentration, mit der sich die adsorbierten Stoffteilchen an der Grenzfläche ansammeln, Zustandsänderungen vor sich gehen und sich ein mehr oder weniger dickes, festes Häutchen bilden, worauf beispielsweise das Mattwerden von Farbstofflösungen, die Hautbildung auf der Milch, beruhen. Auch hier kann mit fortschreitender Adsorption nach dem Massenwirkungsgesetz die chemische Spaltung einer Substanz fortschreiten, so z. B. bei konzentrierten gelösten Seifen, die in Fettsäure und Alkali schwach hydrolytisch gespalten sind, bei denen eine fortschreitende Hydrolyse erfolgt, je mehr von der Fettsäure adsorbiert wird. Die Oberflächenspannung des Wassers wird besonders stark erniedrigt durch Seifen, Eiweißteilchen, Enzyme, Fette und Fettsäuren, daher ist es gerade die starke Adsorbierbarkeit der genannten Stoffe, welche für den Zellorganismus mit seinem vornehmsten Dispersionsmittel Wasser in Betracht kommt. Die Zähigkeit der Oberflächenhäutchen, die wir aus der Praxis als Schaumbläschen, Seifenschaum u. dgl. kennen, ist überraschend groß und wir wissen, daß ein Tropfen, welcher mit einem Glasstabe aus einem Gefäß mit Wasser entnommen und nur eine halbe Minute in der Luft gehalten wurde, durch Staubteilchen usw. genügend verunreinigt ist, nun, wieder ins Wasser zurückfallen gelassen, nicht etwa an der Wasseroberfläche zerplatzt, sondern daß sein Fallen eine ganze Strecke im Gefäß verfolgt werden kann, bis er schließlich wie ein sich lösender Kristall zerfließt. Wenn Quecksilber mit Wasser und Olivenöl geschüttelt wird, so wird eine graue zähe Emulsion von Quecksilber in Öl gebildet; die Emulsion besteht aus kleinsten Quecksilberkügelchen, die von einer Öllamelle umgeben sind. Die Kraft, mit der eine Spalte von einem Millimeter Länge in dem Ölfilm wieder zusammengezogen wird, beträgt 6,09 mg. Über die Dicke der verunreinigenden Oberflächenschicht hat Rayleigh Messungen an-

gestellt und gefunden, daß die Schicht, welche ausreicht, um die Bewegungen von Kampferteilchen auf einer Wasseroberfläche zu verhindern, nur die Dicke von $^1/_{1500000}$ mm zu haben braucht und ein solches Häutchen liegt natürlich weit unter der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit[1]); es handelt sich auch gar nicht um eine „Haut“ im substantiellen Sinne des Wortes, denn die oben genannten Konsistenzänderungen, die aus der anfänglichen dispersen Phase einen zusammenhängenden festen Körper machen können, sind etwas Sekundäres. Es ist aus mehreren Gründen wichtig, das jetzt schon zu betonen: vor allem mit Rücksicht auf das Protoplasmahäutchen, dessen Durchlässigkeit und Nichtdurchlässigkeit manche Hypothese ins Leben gerufen hat; wenn man sich das „Plasmahäutchen“ als aus lipoiden Substanzen zusammengesetzt denkt, ist das Eindringen jedes in Lipoiden unlöslichen Stoffes, des Zuckers, der Mineralsalze usw. ausgeschlossen. Den Verhältnissen trägt die Nathansohnsche Hypothese am besten Rechnung, welche die Lipoidteilchen von Wasserteilchen unterbrochen annimmt; nun handelt es sich aber bei solchen „Häutchen“ eben gar nicht um Häutchen im substantiellen Sinne des Wortes, sondern um die Oberflächenanhäufung einer früher dispers verteilt gewesenen Phase, deren Teilchen naturgemäß noch immer vom Dispersionsmittel Wasser getrennt sind und in welcher eine Oberflächenenergie etabliert ist, die uns als „Häutchen“ erscheint Ferner ist die Rayleighsche Messung deshalb von Wert, weil sie zeigt, daß Strukturen von physiologischer Bedeutung durchaus nicht auch mikroskopisch nachweisbar sein müssen.

Von biologischem Interesse sind vor allem die Molekül- und Ionen-Adsorptionen durch kolloide Phasen. Es scheint, daß ganz allgemein beim Zusammenbringen von Emulsoiden mit Elektrolyt- oder Nichtelektrolytlösungen Konzentrationserhöhungen derselben im Kolloid erfolgen, besonders die Proteine sind durch solche Adsorptionsverbindungen ausgezeichnet. Solche lockere Ioneneiweißverbindungen sind besonders von W. Pauli eingehend beschrieben worden. In der Tat läßt sich die starke und vielfältige physiologische Einflußnahme der Salze auf die lebende Zelle am einleuchtendsten durch die Annahme von Ionenproteiden erklären. Man darf freilich hier nicht chemische Verbindungen annehmen, wie sie zwischen Elektrolyten nach festen stöchiometrischen Verhältnissen vor sich gehen, sondern wird an kleinere Teile der zur

[1]) W. Loeb, Dynamik der Lebenserscheinungen, S. 63.

Verfügung stehenden Salze denken, welche mit dem Protein zu lockeren Verbindungen zusammentreten. Solche lockeren Verbindungen bilden indessen nach Pauli[1]) einen integrierenden Bestandteil der lebendigen Substanz und dürften ihr Verhalten gegen Salze und Wasser sehr wesentlich mitbestimmen; so sind manche der in der Zelle allgegenwärtigen Globuline dadurch ausgezeichnet, daß sie nur bei Anwesenheit von Ionen in Lösung bleiben, hingegen selbst in recht konzentrierten Lösungen von Nichtelektrolyten wie Zucker oder Harnstoff ebenso ausfallen wie in reinem Wasser. Aber die Ionen reagieren nicht nur mit Proteinen, und nicht nur chemisch, sondern auch die Lipoide sind an solchen Verbindungen beteiligt, denn eine große Reihe von Kationen wie Na, K, Ca, Al erhöhen die Oberflächenspannung wässeriger Lezithinlösungen wesentlich und auch der Ionenantagonismus kommt hier dadurch deutlich zum Ausdruck, daß die Kationen sich gegenseitig aus dem Adsorptionsgemisch verdrängen, ohne daß das verdrängende Ion an den Platz des verdrängten träte (Neuschlosz a. a. O.). Solche Zustandsänderungen des Kolloids stehen nicht immer in einfacher Beziehung zu dem Grade der sie erzeugenden Einwirkungen, ja der Effekt mittlerer oder hoher Salzkonzentrationen kann geradezu entgegengesetzt sein, indem Salze in geringer Konzentration Kolloide lösen, in höherer fällen können; sie vermögen in kleinen Mengen die Gerinnung durch Hitze zu fördern, in größeren zu hemmen, wodurch natürlich auch die Beziehungen der Kolloide untereinander mannigfaltig gestaltet werden. Um eine Reaktion des elektropositiven Metallhydroxyds aus der verdünnten Salzlösung mit dem elektronegativen Eiweiß handelt es sich auch bei den Giftwirkungen des Schwermetalls in der Zelle; denn da das Schwermetallproteid durch Verdünnung mit Wasser nicht wieder gespalten wird, so muß das Schwermetall auch aus sehr verdünnten Lösungen durch das Plasmaprotein gespeichert werden, wo es sich bis zu den schwersten Giftwirkungen steigern kann. Besonders frappant ist die sog. „oligodynamische“ Giftkumulierung, die sich bei Bakterien zeigt, in deren Nährgelatine man eine Nickelmünze taucht: wiewohl nur Spuren des Schwermetalls abgegeben werden, sieht man doch die Bakterien in weitem Umkreise sich von der Münze zurückziehen; Spirogyra, die in reines Wasser gebracht wird, stirbt, wenn dasselbe vorher mit Kupfer in Berührung gewesen war, bald ab, auch wenn das Wasser aufs Vielfache ver-

[1]) W. Pauli, Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie, Leipzig 1906.

dünnt wurde. Damit in Übereinstimmung steht die Tatsache, daß dissoziierte Gifte in erster Reihe der Giftwirkung stehen, während nicht oder schwach dissoziierte Salze noch in relativ konzentrierten Dosen für die Zelle harmlos sind. Wenn unter Umständen, wie bei der Essigsäure, sich gerade die undissoziierten Moleküle als toxisch erweisen, so sind andere Gründe dafür maßgebend[1]). Aus spezifischen Plasmakolloidaffinitäten sind ferner überhaupt die Speicherungsvorgänge, die sog. „elektive" Aufnahme von Nährsalzen aus dem Medium verständlich, so die Speicherung von Rubidium und Vanadin durch die Zuckerrübe, Elemente, die sich sicherlich nur in Spuren im Ackerboden vorfinden, die Akkumulierung von Jod in Tangen usf. In den lockeren Ionenproteiden der Alkalien sind die Salzionen leicht gegen andere unter Änderung der physikalischen Eigenschaften des Komplexes austauschbar, worauf schon bei der Berührung des Alkali-Erdalkaliantagonismus hingewiesen wurde. Überall, wo Ionenproteide vorliegen, tritt am Eiweiß die Bedeutung der positiven Metallionen in den Vordergrund, sowie für die Quellungserscheinungen die Anionen maßgebend waren. Aber auch für die Permeabilitätsverhältnisse können die Anionen eine Rolle spielen, wie aus den Versuchen über Leitfähigkeitsabnahme von Salzen in Berührung mit Pflanzenzellen hervorgeht[2]). Wenn, wie erwähnt, die Wirkung kleiner Mengen von Salzionen die Bildung von Ionenproteiden darstellt, die größerer in reversiblen Eiweißfällungen besteht, so sind unter dieser Erfahrung die bekannten Versuche J. Loebs[3]) über künstliche Parthenogenese durch Zustandsänderungen und Bildung von Furchungsmembranen verständlich. Von größter Wichtigkeit für die Beurteilung der synthetisierenden Zellvorgänge speziell mit Rücksicht auf die Beziehungen der Kolloide zu den Salzen ist das molekular-strukturelle Verhältnis des Stärkekolloids zu Phosphorsäure. Die Versuche von Samec[4]) in Paulis Laboratorium ergaben die merkwürdige Tatsache, daß im Molekül der reinsten Stärke Elektrolyte gebunden sind, die sich beim „Altern" von ihr

---

[1]) J. Reichel, Bioch. Zschr. **30** (1911).

[2]) O. L. Raber, Journ. Genet. Physiol. **2**, 535 (1920).

[3]) J. Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, ferner Journ. of biol. Chem. **33**, 531 (1918). S. a. J. Speck, Kolloidchem. Beih. **9**, 259 (1917/18).

[4]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. **3**, 123 (1912), **4**, 132 (1912), **5**, 141 (1913), **7**, 137 (1915), **8**, 33 (1916), **10**, 289 (1919).

ablösen. Unter Altern der Kolloide verstehen wir die Erscheinung, daß Kolloide mit der Zeit Veränderungen eingehen, die bei Solen meistens darin bestehen, daß die anfangs fein verteilten Partikelchen sich dichter zusammenlagern, leichter ausflockbar sind, bei Gelen, daß sie weniger elastisch und trübe werden. Daher zeigt ein Kolloid nicht dauernd denselben Zustand wie ein Kristalloid, sondern sucht als metastabiles (labiles) System in einen stabilen Zustand überzugehen. Der Moment, in dem das Kolloid untersucht wird, ist also durch seine „Vorgeschichte" beeinflußt, und seine „Lebenskurve" verflacht sich allmählich, jedes Kolloid ist also ein physiologisches Individuum. Ganz allgemein wird die Diffusionsgröße für Elektrolyten mit dem Alter vermindert und ebenso die Quellbarkeit, was seinen Ausdruck auch bei den Kolloiden der Zelle findet. Die Fähigkeit, Kleisterlösungen zu bilden, kommt eben dem Komplex von Stärke und Elektrolyt zu, welche beim Altern durch Abgabe des Elektrolyten absinkt und durch Erhitzen der beiden Bestandteile nicht wieder hervorgebracht werden kann. Der Stärke kommt physikochemisch der Charakter einer Säure zu und zwar infolge einer Paarung des Kohlehydrats mit Phosphorsäure, wobei die letztere ihren sauren Charakter zum Teil beibehält; beim Altern könnte dann u. a. eine Spaltung der Amylophosphorsäure in das Kohlehydrat und die Phosphorsäure erfolgen, wodurch der Quellungscharakter verloren geht und eine inulinähnliche Substanz neben dem Elektrolyten resultierte. Mit der Bindung und Entfernung des Elektrolyten ändern sich die Eigenschaften in derselben Weise, wie sie an unbehandelter Stärke beim Altern, Entaschen und Lösen sich ändern, so daß Altern, Lösung und Entaschung als Ausdruck ein und derselben Veränderung der Stärkesubstanz erscheinen. Es ist nicht die Gegenwart einer bestimmten Aschenmenge oder Aschenart in der Stärke oder Stärkelösung, welche das Charakteristikum der Stärke bildet, sondern die besondere Art der Verkettung zwischen Kolloid und Elektrolyt. Während die Stärkesubstanz mit verschiedenen Elektrolyten verschiedene Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften eingehen kann, ist es nur eine einzige unter diesen Verbindungen, welche die Eigenschaften des nativen Stärkekornes bedingt. Die Entfernung des Elektrolytkomplexes aus der Stärke hat also nicht den Charakter eines Reinigungsvorganges, sondern eines Denaturierungsprozesses. Die Tatsache, daß der im natürlichen Stärkekorn enthaltene Elektrolytkomplex nicht durch künstlich-synthetische

Prozesse in das entaschte Stärkekorn wieder einzuführen ist, bringt den Beweis dafür, daß es sich bei der Entaschung nicht nur um Zerstörung einer mechanischen Adsorptionsverbindung, wie sie beim Schütteln von Kohlepulver mit Farbstofflösungen entsteht, sondern um Lösung einer Kolloidverbindung mit dem Elektrolyten handelt. Samec spricht die Anschauung aus, daß es sich um eine esterartige Bindung von Kohlehydrat und Phosphorsäure handelt; nach seiner Berechnung ist $^1/_5$ der im Stärkekorn enthaltenen Stoffe als Amylophosphorsäure vorhanden. Unter den Hauptmerkmalen der Amylophosphorsäure ist ihr schleimiger Charakter, bedingt durch die hohe innere Reibung, ihre Reaktionsfähigkeit mit Säuren und Basen und ihr Charakter als elektronegatives Kolloid hervorzuheben. Der diastatische Stärkeabbau kann erst nach Zerstörung der Amylophosphorsäure erfolgen und die Verzuckerung erst dann einsetzen, vielleicht ein Hinweis darauf, daß die Verkettung der Dextrosemoleküle eben durch die Phosphorsäure erfolgt.

Aus einem dispersen System von gegebener Konzentration kann von einer gegebenen Menge des Adsorbens nur eine bestimmte Quantität adsorbiert werden, von beiden Seiten stellt sich alsbald ein Gleichgewicht her, das gestört wird, wenn sich die Konzentration des Adsorptionsmediums ändert. Die Versuche von W. M. Bayliss[1]) haben nach dieser Richtung jedoch folgende Ausnahme ergeben: Es wurden zwei genau gleich große Stücke Filtrierpapier in acht Stücke geschnitten und in zwei Gefäße mit genau gleichviel wässeriger Kongorotlösung einmal in der Weise zugefügt, daß alle acht Streifen zugleich, das andere Mal, indem sie einzeln in zwölfstündigen Intervallen eingebracht wurden. In beiden Fällen wurde das Gleichgewicht abgewartet und nun beobachtet, daß bei Zugabe des ganzen adsorbierenden Papiers auf einmal 37 %, bei allmählicher Zufügung dagegen 48 % des Farbstoffes adsorbiert worden waren. Diese Erscheinung wird als „Gewöhnungserscheinung" des Kolloids bezeichnet und findet sich auch noch bei anderen Zustandsänderungen kolloider Systeme vor und hat ebenso wie das Altern ihr Analogon in den Vorgängen der Zelle. Die Geschwindigkeit der Adsorption ist sehr verschieden. Der Vorgang verläuft annähernd in einer Hyperbel und kann reversibel oder irreversibel vor sich gehen, er vollzieht sich nach

[1]) W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. Ser. B. 81, 269 (1909); Kolloidztschr. 6, 23 (1910).

einer, für die verschiedenartigsten Adsorptionsvorgänge erprobten Adsorptionsformel, der nicht nur die Adsorptionen von Farbstoffen, von Emulsoiden usw. und nicht nur die Aufnahme von Elektrolyten durch Kolloide, sondern auch die Adsorptionen von Ionen an Kolloide gehorchen; er zeigt, daß Beziehungen der Adsorptionsformel zum Massenwirkungsgesetz rein chemischer Vorgänge vorhanden sind. Während der ersten Zeit wird den Lösungen schnell Salz entzogen; darauf folgt eine mehrtägige Periode, in welcher die Adsorptionsgröße langsam einem Gleichgewicht zustrebt, wobei die Adsorptionskurve logarithmisch verläuft. Die Reihenfolge in der Adsorption der Kationen ist: K, Na, Li, Ca, Mg, der Anionen: NO_3, Cl, SO_4. Umfang und Geschwindigkeit der Adsorption eines Ions wird durch die anderen beeinflußt; so wird Al erheblich schneller adsorbiert als das begleitende SO_4. Indessen spielt Ionenbeweglichkeit oder Salzdiffusibilität nur in den Anfangsstadien eine Rolle, während der Endzustand von ganz anderen Faktoren mitbestimmt wird. So erscheinen im Endzustand die gleichwertigen Ionen Ca, Mg, SO_4 erheblich geringer adsorbiert als die einwertigen[1]). Stoffe, die in Wasser gelöst sind, werden im allgemeinen am stärksten adsorbiert, während aus anderen Lösungsmitteln in der Regel weniger intensiv adsorbiert wird. Bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften verhalten sich Suspensoide und Emulsoide verschieden. Die Kolloidteilchen der ersteren sind ebenso wie die Teilchen einer Kaolinsuspension elektrisch geladen und verhalten sich wie Ionen, indem die einen zur Anode, die anderen zur Kathode gehen. Diese Bewegung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes bezeichnen wir als Kataphorese. Dagegen besitzen die hydrophilen Kolloide wie Eiweiß keinen erkennbaren Wanderungssinn, wenn sie elektrolytfrei sind, und erst der Zusatz einer Spur Säure oder Alkali kann ihnen einen solchen erteilen. Im elektrolytfreien Zustande verhält sich vielmehr Eiweiß „amphoter", es bewegt sich sehr langsam nach beiden Polen. Schon W. Ostwald betont, daß elektrische Potentialunterschiede überall dort bestehen, wo zwei verschiedene Stoffe aneinandergrenzen, das Auftreten einer Potentialdifferenz wird damit ganz allgemein als notwendige Begleiterscheinung einer chemischen Oberfläche gekennzeichnet; ferner entstehen Potentialdifferenzen durch die Bewegung disperser Teilchen innerhalb einer Flüssigkeit und durch abwechselnde Belichtung und Verdunkelung des Systems. Die Brownsche Be-

[1]) W. St Stiles und E. Kidd, Proc. Roy. Soc. London Ser. B, **90**, 448 (1919).

wegung, welche ja stets in kolloiden Systemen sich zeigt, ist so die stete Gelegenheit zur Herstellung von Potentialdifferenzen. Bei einem genügenden Dispersitätsgrade erwerben die Teilchen der dispersen Phase die Eigenschaft einer willkürlichen und beständigen Bewegung im Dispersionsmittel, eine Bewegung, die nach ihrem Entdecker Brownsche Bewegung genannt wird. Wenn ein Kristall, der sich in einer gesättigten Lösung befindet, progressiv zerkleinert wird[1]), so bleibt die Masse des Körpers die gleiche, aber die Oberfläche dieser Masse wird stark vergrößert. Die Oberfläche eines Kristalls, der sich in einer Lösung befindet, wird fortwährend mit Molekülen aus dem umgebenden Medium zusammenprallen; ist seine Oberfläche gering, so bringt dieses Bombardement den Kristall nicht in Bewegung, sobald aber mit derselben Masse eine große Oberfläche verbunden ist, beginnt die Bewegung der dispersen Teilchen; wir haben hier wohl etwas wie Molekularbewegung vor uns, und ihre Gesetze wurden aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Die Brownsche Bewegung, an Suspensionen von Pflanzenpollen entdeckt[2]), aber erst von R. Zsigmondy erweitert und in ihrer Allgemeinbedeutung erkannt, tritt in allen Hydrosolen bei genügender Dispersion der Teilchen ein und hört beim Übergang des Sols in den Gelzustand, z. B. im absterbenden Protoplasma, auf[3]). Die Bewegung ist nicht nur im Ultramikroskop, sondern sogar, wie H. Molisch[4]) zeigen konnte, mit freiem Auge im Euphorbia-Milchsaft oder in künstlichen Tusche-Aufschwemmungen zu sehen. Die Energiequelle liegt nicht in äußeren Ursachen, sondern in Bedingungen, die

[1]) P. v. Weimann, Kolloidchem. Beil. **2**, 399 (1910).

[2]) R. Brown, Philos. Mag. [1] **4**, 101 (1828), **6**, 161 (1829), **8**, 41 (1830) und Poggend. Ann. d. Phys. **14**, 29 (1828). R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905. Eingehende Studien über diese Bewegung und deren Bedeutung für die Molekularkinetik: J. Perrin, Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, Dresden 1910. W. Mecklenburg, Die experimentelle Grundlegung der Atomistik, Jena 1910. Th. Svedberg, Koll. Ztschr. **7**, 1 (1910), A. Einstein, Ann. d. Phys. [4], **17**, 549 (1905), **19**, 371 (1906), Z. f. Elektroch. **13**, 41 (1907), M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **21**, 756 (1906).

[3]) Auch die anscheinend völlig durchsichtigen Pseudopodien von Amöben erweisen sich bei starker Dunkelfeldbeleuchtung als mit zahlreichen winzigen, in lebhafter Brownscher Bewegung befindlicher Teilchen erfüllt. Durch elektrische Reizung wird die Dispersität verringert und die Brownsche Bewegung hört auf; aber diese Überführung des Sol in ein Gel (Entquellung) ist reversibel, wobei auch die Bewegung wieder einsetzt (W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. London Ser. B **91**, 196 [1920]).

[4]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. W. Akad. **116** (1907).

innerhalb der dispersen Systeme zu suchen sind, vielleicht in molekular-kinetischen Momenten, worauf die nach solchen Erwägungen von **Einstein** und **Smoluchowski** für die **Brown**sche Bewegung ausgearbeiteten Formeln hindeuten, die ihrerseits mit den aus **Avogadros** Gasgesetz gerechneten Konstanten übereinstimmen. Die Stöße, welche die submikronischen Teilchen ausüben, sind es, welche nach **van't Hoff** als osmotischer Druck wahrnehmbar und meßbar werden, so daß die Studien über die Kinetik der **Brown**schen Bewegung zwischen wichtigen Teilen der Physik und Biochemie Beziehungen schaffen.

Potentialunterschiede können aber auch infolge Entstehens und Verschwindens von Oberflächen auftreten; wenn ein fester Stoff sich in einem Dispersionsmittel aufzulösen beginnt, so mag keine Potentialdifferenz vorhanden sein, die sich aber beim Fortschreiten des Lösungsvorganges ergibt. Die elektrische Ladung von Adsorbens und Adsorbat spielt auch beim Zustandekommen von Adsorptionsvorgängen eine Rolle. Das in Wasser negativ geladene Kaolin adsorbiert nur positiv geladene, also basische Farbstoffe, nicht aber saure wie Eosin, ein Umstand, der für die Speicherung von Farbstoffen an Zellh[illegible] dürfte. Elektrolyte, welche die elektrische Ladung von Adsorbens und Adsorbat beeinflussen, begünstigen, wenn sie die Potentialdifferenz beider erhöhen, die Adsorption und hemmen sie im gegenteiligen Falle; bei Salzen spielt hierfür das Kation eine ausschlaggebende Rolle, während der Einfluß des Anions zurücktritt. Ein sehr bedeutender Faktor ist die elektrische Ladung als Energiequelle der Koagulation, also der weitgehenden Verringerung des Verteilungsgrades der dispersen Phase und das Aufgeben ihrer homogenen Verteilung. Wir können uns vorstellen, daß die Stabilität eines Kolloids wesentlich durch die elektrische Ladung bedingt ist, die durch das Vorhandensein von Elektrolyten hervorgerufen wird und daß die Entziehung des stabilisierenden Elektrolyten, z. B. durch Dialyse Instabilität und Koagulation zur Folge hat; auch durch Zufuhr strahlender Energie, in Form der negativen β-Strahlen des Radiums können positive Kolloide koaguliert werden, was vielleicht für die deletären Erfolge der Radiumbestrahlung von Pflanzenorganen von Bedeutung ist[1]). Die Rolle elektrischer

[1]) Über die günstige Wirkung niedrigaktiver Emanation s. J. **Stoklasa**, Vortr. a. d. **85.** Vers. d. Naturf. u. Ärzte Wiens 1913; ferner J. **Stoklasa**, Bioch. Zschr. **108**, 98 (1920).

Phänomene tritt ferner bei den Eiweißfällungen durch Schwermetallsalze deutlich hervor, von denen schon minimale Mengen koagulierend wirken; die Giftigkeit dieser Salze für die lebende Zelle beruht auf diesen irreversibeln Koagulationen. Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Schwermetallsalzfällungen besteht in der Abhängigkeit der Koagulation von der Konzentration des Metallsalzes, indem die Vollständigkeit der Niederschlagsbildung nicht proportional der Konzentrationsgröße dauernd steigt, sondern nur bis zu einer mittleren Grenze zunimmt, von da aber wieder absinkt, so daß höchste Konzentrationen gar keine Fällung hervorrufen. Diese Tatsache steht im Einklang mit der paradoxen Beobachtung Arcichovskijs, daß sehr hohe Konzentrationen von Schwefelsäure, Sublimat die Keimung von Samen nicht verhindern[1]); allerdings kann diese Erscheinung mit der relativ geringen Ionisierung so konzentrierter Giftlösungen zusammenhängen, in denen Kation oder Anion die toxischen Effekte auslösen. Sehr merkwürdig ist aber die komplizierte, zonenweise Wirkung mancher Salze; so wirkt Zinksulfat maximal bei einer Konzentration von $\frac{n}{20}$, bei n verschwindet die Fällung, tritt bei 2 n wieder auf und bildet bei 4 n wieder ein Maximum; dabei sind die ersten beiden durch Verdünnung nicht reversibel, wohl aber die letzteren. Solche „Zonenphänomene" fand Bechhold[2]) bei der Untersuchung der fällenden Wirkung von Eisen- und Aluminiumsalzen auf Mastixemulsionen; es lagen zwischen bestimmten Maxima der Koagulationsgeschwindigkeit Nichtflockungszonen. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die flockende Wirkung von hydrolytisch abgespaltenen Hydroxyden der betreffenden Metalle und wir begegnen einer Analogie bei der sog. „rhythmischen" Lösung der Metalle in Perioden, zwischen denen der Lösungsvorgang stillsteht bis zur automatischen Bildung eines für den Prozeß wesentlichen Lösungskatalysators. Wo. Pauli zeigte, daß elektrisch neutrales Eiweiß durch Schwermetallsalze auch in höheren Konzentrationen nicht fällbar sei, wohl aber, wenn es durch eine Spur Säure oder Lauge leitend gemacht worden war, was unzweifelhaft auf die elektrische Natur dieser Fällungsvorgänge hinweist. Nach Freundlich geht die koagulierende Kraft eines Ions parallel mit seiner Adsorbierbarkeit, je stärker es adsorbiert wird, desto weniger ist von ihm

[1]) V. Arcichovskij, Bioch. Zschr. **50**, 233 (1913).

[2]) Bechhold, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 385 (1904), **52**, 185 (1905).

für die Koagulation erforderlich; Säuren flocken stärker als ihre Salze und werden auch stärker adsorbiert, ebenso organische Kationen; infolge der gleichstarken Adsorption äquimolekularer Ionen werden mehrwertige Ionen stärker adsorbiert als einwertige, und es ist eine Erfahrung, daß sie auch stärker koagulieren. Vom Standpunkt der pflanzlichen Formenbildung sind die Zonenphänomene der Elektrolytwanderung in kolloiden Medien bemerkenswert und von Küster[1]) auch dafür ausgewertet worden, obzwar sicherlich keine Nötigung und auch wohl nicht immer die Berechtigung vorliegt, alle Mosaikbildungen und Schichtstrukturen des Pflanzenkörpers durch ähnliche Vorgänge zu erklären, wie sie sich bei kolloiden Zonenbildungen abspielen, wenn Küster auch nicht die Wanderung von Farbstoffen oder anderen diffundierenden Medien direkt für solche Bildungen verantwortlich macht, sondern die durch solche einfache Diffusionsprozesse zustande gekommenen chemischen Differenzen, die lokal die Bildung bestimmter Chromogene oder anderer Strukturen veranlassen. R. Liesegang entdeckte folgendes[2]): Wird auf eine Gelatineplatte, die mit 0,1 % Kaliumbichromat getränkt ist, ein Tropfen starker Silbernitratlösung aufgetropft, so diffundiert dieser Lösungstropfen in der Gelatine immer weiter und erzeugt überall, wo er mit dem Bichromat in Berührung kommt, einen rotbraunen Niederschlag von Silberchromat. Dieser Niederschlag fällt aber nicht gleichmäßig im ganzen Diffusionsareale aus, sondern in rhythmischen Ringbildungen, die dadurch zustande kommen, wie etwa die Jahresringbildung, durch Aneinandergrenzen von silberchromatreichen an silberchromatarme Schichten. Da die Holzbildung, wie wir später hören werden, ein kolloidchemischer Adsorptionsprozeß ist, stellt dieser Fall eine besonders überraschende Analogie vor, es ist aber sicherlich zu weit gegangen, wenn man hier ebenso wie im lebenden Organismus von einem „inneren Rhythmus" spricht[3]). Natürlich kommt es zu verschiedengestaltigen Bildungen, wenn statt eines zwei Silbernitrattropfen auf die Gelatine gelangen, so daß sich ein ungleichmäßiges Konzentrationsgefälle bildet, oder durch verschiedene

---

[1]) E. Küster, Über Zonenbildung in kolloidalen Medien, Jena 1913 und Sitz.-Ber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, Bonn 1913.

[2]) R. Liesegang, Chemische Reaktionen in Gallerten, Leipzig 1898, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, Dresden 1909; Zschr. f. allg. Physiol. **11**, 347 (1916).

[3]) Über Rhythmik bei biochemischen Vorgängen s. a. E. Köhler, Bioch. Zschr. **108**, 235 (1920) und A. J. Lotka, Proc. Nat. Acad. of Science, Washington, **6**, 410 (1920).

andere Störungen. Küster führt nun die Formbildung von Ring-Schrauben-Netzgefäßen usw. auf solche Diffusionsvorgänge zurück und konnte in der Tat solche Bildungen experimentell erzeugen, wenn er seiner Gelatine die Form von Hohlzylindern gab. Wurden nun solche hohlzylindrische Chromatgelatine„platten“ mit dem einen Ende in Silbernitrat getaucht, so entstanden nicht nur Silberchromatniederschläge in Form von Ringen, sondern auch schraubenförmig ansteigende Niederschlagsbänder, mit Ring- und Schraubengefäßen vergleichbare Bildungen. Ein zweites Beispiel Küsters stammt aus der Gewebelehre und betrifft die konzentrischen Schichtringe, von denen bei vielen Pflanzen das sekundäre Holz durchzogen ist und die durch ihre Ähnlichkeit mit den Jahresringen auffallen, die aber nicht durch einen äußeren Rhythmus entstehen wie diese, sondern oft zahlreiche in einer Vegetationsperiode und häufig auch anastomosierend, in engmaschiger Netzverbindung miteinander stehend. Die jugendlichen Elemente des sekundären Holzkörpers erfahren zonenweise ein verschiedenes Entwicklungsschicksal und so gelangen die jugendlichen Produkte des Kambiums oder die Kambiumzellen selbst in rhythmischem Wechsel unter verschiedenartige Bedingungen aus inneren Gründen der Entwicklung. Radial gerichtete Stoffwanderungen mögen nun ebenso wie in der Chromatwanderung der Gelatineplatten auch in den jugendlichen Schichten des Xylemkörpers wirksam sein und durch lokale Anhäufung von unbekannten Stoffen „zonenweise wechselnde differente Entwicklungsbedingungen für die Abkömmlinge der teilnehmenden Kambiumzellen oder für diese selbst

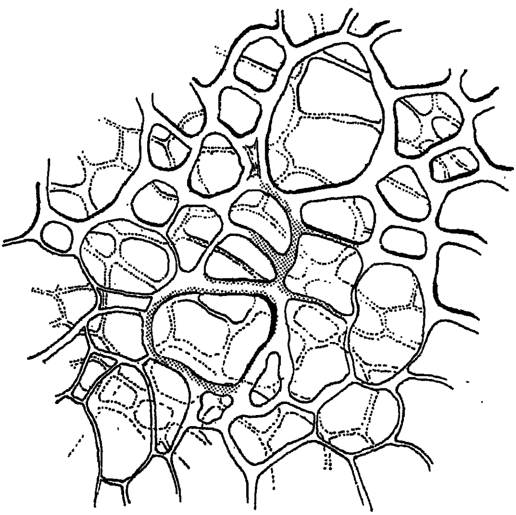


Abb. 1.
Destruktion eines homogenen hydrophilen Kolloids beim Gefrieren resp. Auftauen.
(Zu Seite 23.)

zustande kommen lassen". Wenn, wie Küster betont, damit lediglich das Zustandekommen unterschiedlicher rhythmisch wechselnder Entwicklungsbedingungen für die noch jugendlichen Zellen erklärt werden soll, so haben wir damit sicherlich einen sehr glücklichen Griff vor uns, pflanzliche Formbildungsverhältnisse an das Geschehen in kolloiden Systemen und deren Adsorptionsverhältnisse anzunähern; wie gesagt, ist speziell in den morphologischen Zellverhältnissen die Analogie überzeugend, da es sich hier um morphologisch reihenweise differente Zellelemente handelt, deren Diffusionsverhältnisse aus diesem Grunde verschiedene sein müssen und weil nachweislich die Vorgänge bei der Holzbildung kolloid-

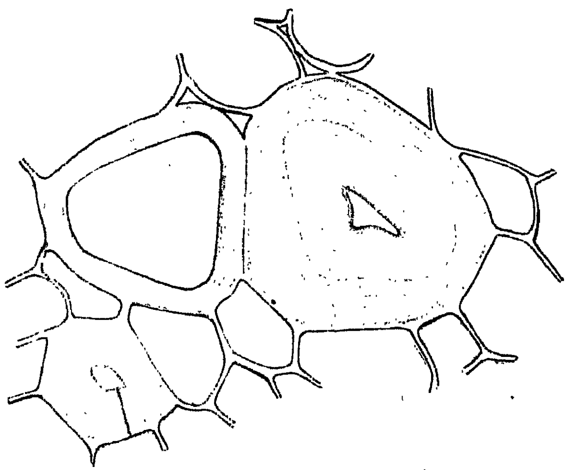


Abb. 2. Schichtenförmige Membranverdickungen bei Podocarpus.

adsorptive sind. Weniger überzeugend ist aber die Anwendung der Liesegangschen Phänomene bei der Erklärung des Zustandekommens von Panaschüre, Farbstreifung, wie sie sich bei Orchideen findet oder bei Blütenzeichnungen, weil wir die erbliche Konstanz solcher Bildungen kennen und speziell im letzteren Fall uns kaum ein adsorptiv verschiedenes Material vorstellen können, in dem die Adsorptionsvorgänge sich quantitativ verschieden vollziehen. Am allerüberzeugendsten sind diese Phänomene meines Erachtens nach aber bei der Erklärung der sog. Hexenringe[1]), des zonenartigen, ringförmigen Entwickelns höherer und niederer Pilze im Waldboden und in Gelatinesubstraten, wo es sich um die Diffusion von Nährstoffen durch ein kolloides Substrat handelt

[1]) M. Munk, Centralbl. f. Bakt. II. 32, 353 (1912).

(besonders bei der Kulturgelatine sind ja das künstliche Experiment und der ernährungsphysiologische Versuch identisch) und gewissermaßen so wie bei der zonenweisen Silberchromatbildung infolge einer reihenweise größeren Konzentration der miteinander reagierenden Substanzen, auch hier in „Reaktion“ auf die größere reihenweise Nährstoffkonzentration eine zonenweise Entwicklung der Pilzkulturen erfolgt. Auch die Schichtenbildung bei Stärke- und Inulinsphäriten mag mit dem Liesegangschen Phänomen im Zusammenhang stehen[1]).

Unter gewissen Umständen, wenn nämlich der gelöste, adsorbierbare Stoff die innere Reibung des Wassers erhöht, kann die Anreicherung dieses Stoffes in der Oberflächenschicht dazu führen, dieser Schichte eine gewisse Zähigkeit zu erteilen, wodurch die Bedingungen für die Bildung wirklicher Membranen gegeben sind. Wir haben von solchen Membranen als den Haptogenmembranen bereits gesprochen, durch die sich jedes Protoplasma bei seiner Freilegung gegen die Außenwelt abschließt und die das Plasma aller nackten pflanzlichen Organismen, Schwärmsporen, Myxomyzeten usw. umgeben. Man muß meinem Erachten nach zwischen solchen soliden Häuten und zwischen dem sog. Protoplasmahäutchen unterscheiden, welches unserer Auffassung nach nicht als Haut im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern nur als Sitz der Oberflächenkräfte anzusehen ist. Der genetische Unterschied zwischen beiden ergibt sich daraus, daß im ersteren Fall nachträgliche Veränderungen zu einer Veränderung der dispersen Phase führen, welche sich im letzteren an der Oberfläche angesammelt hat. Darnach wäre die Haut des Plasmodiums oder die Haut, welche das aus Nitella oder dergleichen herausgedrückte Plasma umhüllt, eine weiter vorgeschrittene Zustandsveränderung der „Plasmahaut“. Und diese Veränderung kommt durch das Angrenzen an eine fremde Phase zustande. Im Rahmen einer Zelle, solange das Plasma vom Dispersionsmittel des eigenen Zellsaftes umgeben ist, wird die Veranlassung zur Bildung einer soliden Haut nicht gegeben. Alle bisherigen Versuche, isolierte Zellen eines Gewebes überlebend zu erhalten, sind gescheitert, wahrscheinlich infolge des Umstandes, daß durch die Verwendung des. fremden Kulturmediums, mochte dieses auch dem osmotischen Werte der Zellflüssigkeit entsprechen,

[1]) S. a. W. Moeller, Koll. Ztschr. 22, 155 (1918), 22, 242 (1917), 23, 1 (1918), F. Köhler ebendas. 19, 65 (1916), H. Fischer und M. O. Hooker, ebendas. 19, 220 (1916).

das Angrenzen einer fremden Phase und damit Veranlassung zur Bildung einer abschließenden Membran gegeben war. Es wäre sicherlich ein aussichtsreicher Versuch, als Kulturmedium den Blutungssaft der betreffenden Pflanze, also das zelleigene Dispersionsmittel zu verwenden. Wenn man aus den großen Zellen von Nitella das Plasma auspreßt, so umgibt es sich sofort mit einer Haut, welche beispielsweise die Vereinigung mit anderen gleichartigen Plasmen verhindert (eine solche Vereinigung wäre für Versuche, welche die Entscheidung darüber bezwecken, ob schon in der einzelnen Zelle eines mehrzelligen Organismus das Prinzip der Polarität verkörpert ist, wünschenswert); jedoch gelingt es, ein solches freies Ausfließen in verdünnter Seifenlösung zu bewirken, wohl ein Hinweis darauf, daß in der Plasmahaut seifenartige Stoffe die Oberflächenspannung bedingen.

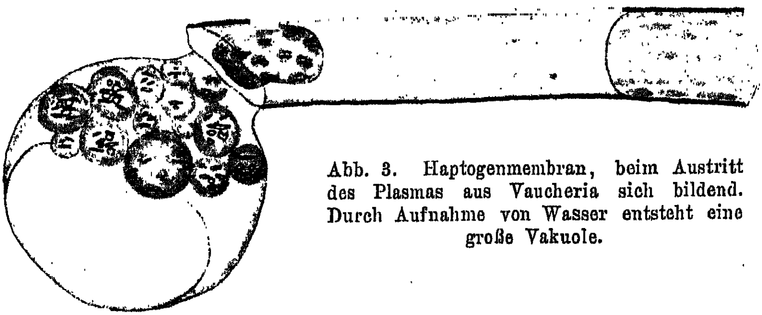


Abb. 3. Haptogenmembran, beim Austritt des Plasmas aus Vaucheria sich bildend. Durch Aufnahme von Wasser entsteht eine große Vakuole.

Solche Membranen können aber auch durch heterogene Gemische, nicht nur durch Anreicherung von Eiweiß, Seifen u. dgl. in der Oberflächenschicht entstehen. Wird beispielsweise ein Tropfen Öl auf eine Wasseroberfläche gegeben, so bestehen drei verschiedene Grenzflächenspannungen: zwischen Wasser und Luft, Wasser und Öl und Luft und Öl. Von diesen überwiegt die erstere über die beiden letzten, das Öl wird sich also vollkommen auf dem Wasser auszubreiten trachten, wodurch die Grenzfläche Wasser-Luft vollkommen eliminiert zu werden strebt und auch eliminiert wird. Denn die Ölschicht braucht für diesen Zweck nur unmerkbar dünn zu sein, so daß selbst e i n Öltropfen für eine größere Wasserfläche genügt. In der Zelle sind nun stets ölartige Substanzen vorhanden, die im Dispersionsmittel wohl fein verteilt sind, doch aber teilweise an die Oberfläche gelangen und sich als dünne Lamellen dort ausbreiten können. Innen wird in diesem Falle die Ölschicht vom Dispersionsmittel unterbrochen sein; es entsteht aber eine haltbare

Lamelle, wenn die Oberflächenspannung der wässerigen Flüssigkeit gegen die Öltröpfchen fast gleich Null wird, was dann der Fall ist, wenn sich im Wasser ein verunreinigender Stoff, z. B. Seife, befindet. Zu diesem Zweck muß alkalische Reaktion eintreten, denn Spuren freier Fettsäuren sind stets vorhanden, und Verseifungserscheinungen treten bald ein; Seife verringert aber die Oberflächenspannung des Wassers beträchtlich, die Seifenteilchen sammeln sich also nach dem Theorem von Gibbs in der Oberfläche an, die Oberflächenspannung des Wassers gegen die Öltröpfchen nimmt ab, die Tröpfchen haben nicht mehr das Bestreben, durch Zusammenfließen ihre Oberfläche zu verkleinern und die Haltbarkeit des Häutchens ist gegeben. Freilich muß noch wie bei der Seife, die weitere Bedingung dazu kommen, daß der betreffende Stoff die innere Reibung des Wassers erhöht, da nur dadurch die Scheidewände Festigkeit gewinnen; so sind Ester nicht imstande, Öl zu emulgieren und Äther, Chloroform, Alkohol, können sogar dadurch, daß sie die Viskosität des Wassers erniedrigen, Schäume zum Verschwinden bringen. Vielleicht besitzt dieser Umstand Bedeutung für die Theorie der Narkose. Von Schaum spricht man, wenn der emulgierte Stoff ein Gas ist, von Emulsion im Falle einer Flüssigkeit. „Bei Flüssigkeiten ohne merkliche Viskosität beruht die ganze Festigkeit der Oberfläche, die z. B. verursacht, daß sich beim Ausfließen der Flüssigkeit aus einem Rohr ein Tropfen von bestimmter Schwere bildet, ehe derselbe abfällt, allein auf der Spannung der Oberfläche. Wo sich aber ein solches Häutchen gebildet hat, beruht die Festigkeit nicht allein auf dem zusammenziehenden Bestreben der Oberfläche, sondern daneben und oft sogar überwiegend auf der Festigkeit der Oberflächenschicht. Wenn man z. B. zwischen Drahtrahmen Seifenlamellen ausspannt und Gewichte anhängt, so mißt man damit nicht allein die Festigkeit der Oberfläche, die Oberflächenspannung, sondern auch die Festigkeit der an der Oberfläche ausgeschiedenen Seifenlamelle“[1]). Genau dieselben Verhältnisse hätten wir für Protoplasma im zelleigenen und im fremden Dispersionsmedium anzunehmen.

Elektrolytische Dissoziation. Wie schon erwähnt, weicht eine große Gruppe von Stoffen von dem De Vriesschen Gesetz ab, daß äquimolekulare Lösungen isotonisch sind, ihr osmotischer Druck ist

[1]) L. Michaelis, Dynamik der Oberflächen, Dresden 1909, S. 29.

viel größer als er normalerweise sein sollte, die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Moleküle muß demnach größer und das Gewicht der einzelnen Moleküle kleiner sein als sich durch Berechnung nach der osmotischen Regel ergeben würde. Die isotonischen Koeffizienten geben ja demnach die Zahl an, mit welcher das zu klein gefundene Molekulargewicht multipliziert werden muß, um mit der Wirklichkeit übereinzustimmen. Diese Unregelmäßigkeit des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung, wie sie sich u. a. bei allen anorganischen Salzen, Basen und Säuren herausstellte, muß in einer Spaltung ihrer kleinsten Teile ihren Grund haben und die Frage, welcher Art diese Spaltung wäre, hat Arrhenius auf Grund der Beobachtung gelöst, daß eine solche Abweichung nur bei denjenigen Stoffen auftrete, die in wässeriger Lösung den elektrischen Strom leiten. Werden solche Substanzen in einer andern Flüssigkeit statt in Wasser gelöst, so daß sie den elektrischen Strom nicht mehr leiten, so hört auch die Unregelmäßigkeit auf. Die Spaltstücke der Moleküle, welche also mit elektrischer Ladung versehen sind, heißen Ionen, die Spaltung kann vollkommen oder teilweise erfolgen, was z. T. mit der Konzentration der Lösung zusammenhängt: das negativ geladene Anion (bei Salzsäure das Cl, bei Schwefelsäure SO_4 usw.) strebt durch den Strom zur Anode, das positiv geladene Kation (Wasserstoff, Metall) wandert zur Kathode. Die ungespaltenen Molekülteile nehmen an der Stromleitung keinen Anteil, es kann jedoch nach dem Massenwirkungsgesetz durch Entfernung der bei der Elektrolyse an den Polen abgesetzten Ionen aus der Flüssigkeit zu einer weiteren Zerspaltung kommen, die wir Ionisation oder elektrolytische Dissoziation nennen. Haben wir eine normale Lösung von Kochsalz (also eine solche, welche im Liter das Molekulargewicht von NaCl gelöst enthält), so ist diese zu 70% ionisiert, es sind also in der Lösung nicht nur Moleküle Chlornatrium als bewegliche Teilchen vorhanden, sondern außer dem Gramm-Molekül Kochsalz noch 0,7 g Mol. der beweglichen, sich in bezug auf osmotischen Druck usw., ebenso wie die Moleküle verhaltenden Ionen vorhanden, so daß der osmotische Druck einer normalen Kochsalzlösung 1,7 mal größer ist, als die Molekularformel NaCl ergeben würde. Die Eigenschaften eines gelösten Elektrolyten setzen sich also aus der Summe der Eigenschaften von Anion und Kation zusammen und so wissen wir z. B., daß die desinfizierende Kraft einer Sublimatlösung nicht von

der Gesamtmenge des Quecksilbers, sondern von der Konzentration der Quecksilberionen abhängt. Paul und Krönig[1]) fanden bei Sporen des Milzbrandbazillus folgende Zahlen, welche in derjenigen Anzahl von Bakterienkolonien ausgedrückt sind, die nach gleich langer Einwirkung der Salze auf ungefähr gleich große Sporenmengen auf Agar noch zur Entwicklung kamen:

$HgCl_2$ (am stärksten dissoziiert):

1 Mol. : 64 l nach 20 Min. 7 Kolonien nach 85 Min. 0 Kolonien

$HgBr_2$ (mittelstark dissoziiert):

1 Mol. : 64 l nach 20 Min. 34 Kolonien nach 85 Min. 0 Kolonien

$Hg(CN)_2$ (am schwächsten dissoziiert):

1 Mol. : 16 l nach 20 Min. alle Kolonien nach 85 Min. 33 Kolonien

Silbernitrat, Silberazetat usw. sind gute Desinfizienzien, weil sie weitgehend dissoziiert sind, Silberthiosulfat und Argentamin dagegen aus dem gegensätzlichen Grunde schlechte. Nach Kahlenberg und True[2]) wird das Wachstum von Lupinenkeimlingen schon durch Konzentrationen von $^1/_{51\,200}$ Mol. der gut dissoziierten Kupfersalze Chlorid, Sulfat, Azetat gehindert, dagegen vertragen dieselben von einer alkalischen, mit Rohrzucker versetzten Kupfervitriollösung, die wenig freie Kupferionen enthält, noch $^1/_{400}$ Mol. im Liter. Auch die entgegengesetzte Wirkung kann durch freie Ionen hervorgerufen werden: in den Versuchen von A. Fischer[3]) wurden die Wasserstoff- und Hydroxylionen der Säuren und Basen als gute Keimungsreize für die Samen vieler Wasserpflanzen befunden und zwar ganz entsprechend dem Ionisierungsgrad der betreffenden Lösung; die Reizung durch H- oder OH-Ionen verändert aber auch den Charakter der Keimung und der durch das erste Ion eingeschlagene Keimungsmodus kann durch nachträgliche Einbringung des andern neutralisiert werden. Schließlich kann die Entwicklung von Schimmelpilzen gerade durch die undissoziierten Anteile gewisser Stoffe gehindert werden. Penicillium z. B. gedeiht auf freier Essigsäure nicht so wie viele andere Pilze, wohl aber auf essigsauren Salzen, er geht aber zugrunde, wenn aus dem Azetat durch chemische Einwirkung, z. B. ein saures Salz der Nährlösung, Essigsäure und damit freie Wasser-

---

[1]) Paul u. Krönig, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 414 (1896), Zeitschr. f. Hygiene **2**, 1 (1897).

[2]) Kahlenberg u. True, Botan. Gaz. **22**, 81 (1891).

[3]) A. Fischer, Ber. d. d. bot. Ges. **25**, 108 (1907).

stoffionen gebildet werden[1]). Ein ganz analoger Fall liegt bei meinem Befunde vor, daß in Wasser gelöster Formaldehyd auf Pflanzen toxisch wirkt, während Formaldehyddampf als Nährstoff in den Stoffwechsel einbezogen wird. Die elektrolytische Dissoziation liefert bei allen Säuren neben wechselndem Anion als Kation stets Wasserstoff, bei Laugen neben wechselnden Kationen als Anion stets Hydroxyl, alle Eigenschaften der Säuren, Basen und Salze hängen innig mit dem Betrage ihrer Ionenspaltung zusammen, so vor allem die sog. „Stärke" einer Säure oder Base, welche von dem Betrage der Ionisation bei gleicher Verdünnung abhängt. Da die Ionen es sind, welche den elektrischen Strom leiten und die chemischen Reaktionen veranlassen (die Rötung von Lackmus durch Säuren ist ebenso eine Wirkung ihrer Wasserstoffionen wie die Bläuung durch Basen eine Reaktion der Hydroxylionen darstellt), so werden beide Phänomene umso rascher verlaufen, je weiter der Ionenzerfall gediehen ist. Daher ist die elektrische Leitfähigkeit ein Maß für den Ionenzerfall und für die Schnelligkeit der Reaktion bei Säuren und Basen, also für die „Stärke". Verhält sich die Leitfähigkeit zweier Säuren wie 2 : 1, so ist die erstere doppelt so stark ionisiert. Sehr weitgehend zerfallen sind die starken anorganischen Säuren und Basen, sehr unvollkommen die schwache Kohlensäure, Borsäure und die meisten organischen Säuren. So beträgt die Dissoziation von zehntelnormaler Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure ca. 93 %, die von halbnormaler Schwefelsäure 62 %, von halbnormaler Phosphorsäure 50 %, von zweiunddreißigstelnormaler Oxalsäure 65 %, von Essigsäure 1,3 %; von Basen ist zehntelnormale Kalilauge zu 94 %, Ammoniumhydroxyd nur zu 1,3 % dissoziiert, dagegen Chlorkali und Salmiak beide zu 93 %: Schwefelsäure ist also nur ca. halb so stark wie die Halogenwasserstoffsäuren, das Ammoniak ungleich viel schwächer als Kalilauge, dagegen die Ammonsalze ebenso wie die Alkalisalze. Die Salze starker Basen mit schwachen Säuren und umgekehrt sind also gute Elektrolyte[2]).

Wenn man die verdünnte Lösung einer Base und einer Säure zusammenbringt, so erhält man die Lösung eines Salzes. In einer solchen Lösung sind nun die Salzmoleküle weitgehend, die Moleküle des Wassers dagegen nur in äußerst geringem Grade ionisiert. Wenn also Säure und Base zusammengeschüttet werden,

[1]) J. Reichel, Bioch. Ztschr. 30 (1911).

[2]) V. Grafe, Einführung in die Biochemie, Wien 1913, S. 12.

so können die Kationen der Base (Metall) und die Anionen der Säure (Nichtmetall) frei nebeneinander bestehen, nicht aber das von der Base stammende Hydroxylion und das Wasserstoffion aus der Säure, welche sich vielmehr fast vollständig zu undissoziierten Wassermolekülen vereinigen. Bei der Salzbildung findet also nur eine Vereinigung von Wasserstoff und Hydroxyl statt. Aus der Dissoziationstheorie ist es auch zu verstehen, wie eine „stärkere" Säure eine schwächere aus ihren Salzen austreiben kann; wenn beispielsweise Salzsäure zu einem Fluorid gefügt wird, so sind von den vier zusammenkommenden Ionen, H, Cl, K, F, nur K und Cl zu höherem Grade nebeneinander beständig, nicht aber H und F, die nach dem Vorgesagten zum großen Teil zu den undissoziierten Molekülen der wenig ionisierten Flußsäure vereinigt sind: es wird sich also Chlorkali und Flußsäure bilden müssen, die Flußsäure ist also von der Salzsäure aus dem Kalifluorid ausgetrieben worden.

Löst man beispielsweise Natriumkarbonat (Soda) in Wasser auf, also das Salz einer schwachen Säure, der Kohlensäure und einer starken Base, der Natronlauge: so sind in der Lösung neben Na, Na, CO_3 noch die Ionen OH, OH, H, H zugegen; da die Wasserstoff- und CO_3-Ionen der schwachen Kohlensäure nicht frei nebeneinander bestehen können, sondern sich großenteils zu undissoziierten Molekülen H_2CO_3 vereinigen, so bleiben viele freie Hydroxylionen zurück, die sich mit den Natriumionen nicht vereinigen; die Folge davon ist, daß die Sodalösung, obzwar die Lösung eines „neutralen" Salzes, doch stark basische Reaktion zeigt. Aus diesem Grunde gibt die Bezeichnung „saures" oder „neutrales" Salz sehr häufig die tatsächlichen Verhältnisse nicht wieder. So reagiert die Lösung des primären Natriumphosphates wohl sehr schwach sauer, die des sekundären Salzes, welche ja auch noch „sauer" sein sollte, dagegen schwach alkalisch und die des neutralen Salzes stark alkalisch; dieses verdient also seinen Namen am wenigsten. Da auch von den Wurzeln der Keimpflanzen die Mineralsubstanzen in Form von Ionen aufgenommen werden und Hydroxylionen für aktives Plasma höchst schädlich sind, so folgt schon aus diesem Umstande, daß die sog. physiologische Reaktion der Nährsalze mit den vorbeschriebenen Umständen der hydrolytischen Dissoziation zusammenhängt. Eine Lösung, welche ebensoviele Wasserstoff- wie Hydroxylionen enthält, nennen wir neutral, wenn sie einen Überschuß von Wasserstoffionen enthält, sauer und bei einem Überschuß von Hydroxylionen basisch. Ein besonderes Interesse für die

Reaktionen in Lebewesen beanspruchen jene Substanzen, welche gleichzeitig schwache Säuren und schwache Basen sind, die amphoteren Elektrolyte; es wurde schon gesagt, daß Eiweiß amphoter reagiert, aber auch die Spaltungsprodukte der Proteine, so die Aminosäuren, ferner die Derivate der Harnsäure, Koffein, Theobromin usw. sind amphoter. Die sauren und basischen Eigenschaften solcher amphoterer Elektrolyte kommen besonders deutlich zum Vorschein, wenn eine Spur Säure oder Alkali zugesetzt wird.

In verdünnter Lösung gibt Chlorkali eine Verdoppelung des osmotischen Druckes gegen den normalen Wert, ein Mol des nichtdissoziierten Salzes hat sich in zwei Ionenmole gespalten, bei $BaCl_2$ ist das Verhältnis 1 : 3, das Ba ist als zweiwertiges Ion zwei Cl-Ionen äquivalent. Es gibt also einwertige Ionen wie K, Na, Cl, NO_3 usw., zweiwertige wie Ba, Cu, SO_4 usw., drei- und mehrwertige Ionen. Anion und Kation eines Salzes betätigen sich auch bei der Eiweißfällung weitgehend unabhängig voneinander, wie Wo. Pauli gezeigt hat, bei Alkalisalzen wirken die beiden Ionen antagonistisch, die Metallionen fällend, die Säureionen hemmend. Die Reihe des Fällungswertes der Metallionen ist Li, Na, K, NH_4, Mg, die Reihe des Hemmungswertes der Nichtmetallionen ist Fluorid, Sulfat, Tartrat, Acetat, Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid. So daß Fluoride und Sulfate starke Eiweißfäller sind, indem die fällende Wirkung des Kations die hemmende des Anions übertönt, während aus dem entgegengesetzten Grunde Jodide und Rhodanide die Fällung am nachdrücklichsten hemmen. Die Wertigkeit spielt dagegen bei der Neutralsalzfällung der Proteine keine ausschlaggebende Rolle, wie es bei der Ausflockung anorganischer Kolloide der Fall ist. Die Anfangsglieder der Anionenreihe besitzen gleichzeitig die Fähigkeit, die Wasserbindung von Gallerten wie von Leim und Agar zu verfestigen, wodurch die Gallerten starrer und schwerer schmelzbar werden, die Endglieder setzen im Gegenteil den Gelatinierungspunkt herab, wirken also verflüssigend und zwar sind die betreffenden Ionenwirkungen additiv, sie summieren sich bei der Kombination verschiedener Salzpaare[1]).

Wollen wir noch einmal auf die Zustände der Materie Rückblick halten, wie wir sie im kolloiden und elektrolytisch disssoziierten Zustande kennen gelernt haben, so können wir, wenn wir von den Suspensionen absehen und nur den in Lösung gegebenen

---

[1]) H. Schade, Medizin. Klinik v. 11. 1. 1914.

Zerteilungsgrad der Materie betrachten, unterscheiden 1. ionendisperse Lösung, wie sie für alle Basen, Säuren und Salze in verdünnter Lösung gilt, 2. molekular-disperse Lösung wie bei den Nichtelektrolyten Zucker, Harnstoff usw. und 3. dispersoide oder kolloide Lösung von Stoffen wie Eiweiß, Gerbsäure, Stärke, die durch Konzentrationserhöhung oder bei Ausfällung halbfeste Gallerten geben. Alle diese dispersen Teilchen zeigen eine mehr oder weniger starke Bewegung, die Ionen- und Molekularstöße der ionen- oder molekulardispersen Teilchen bewirken deren Diffusionsvermögen, während die bei weitem weniger starke Brownsche Bewegung der Kolloidteilchen eine Diffusion nur in untergeordnetem Grade ermöglicht. Wird die Lösung von einer kolloiden Membran umschlossen, so können nur ionen- und molekulardisperse Teilchen diffundieren: man spricht von Dialyse und ist die kolloide Membran semipermeabel, d. h. läßt sie nur Wasser passieren und ist selbst für Moleküle und Ionen undurchlässig, so entsteht durch die Stöße derselben ein osmotischer Druck. Grenzt, durch eine semipermeable Membran getrennt, eine Salzlösung an reines Wasser, so wird in ersterer infolge des steten Anpralles der Teilchen gegen die Membran ein zentrifugaler Druck auf die Lösungsoberfläche ausgeübt, der auf eine Vergrößerung des Volumens der Lösung hinarbeitet und da der Druck einseitig, die Membran aber für Wasser durchlässig ist, so muß ein Teil des reinen Wassers in die Salzlösung hinüberdiffundieren. An einer permeablen Membran kommt also die ionen- oder molekular-kinetische Bewegung der Teilchen als Diffusion, an einer semipermeablen Membran als osmotischer Druck zum Ausdruck. Für die Zelle von Bedeutung ist aber die Tatsache, daß charakteristische Phänomene zutage treten, wenn überhaupt Kolloide mit molekular- oder ionendispersen Stoffen zusammen in einer Lösung sich befinden, also auch ohne daß eine Abtrennung einzelner Anteile der Lösung durch Membranen erfolgt. Die Ionen und Moleküle beeinflussen das Kolloid in bezug auf den physikalischen Zustand, auf seine Viskosität, die Oberflächenspannung, bei Gelen kommt es zu Veränderungen der Elastizität, zur Aufnahme und Abgabe von Wasser, also in bezug auf den Quellungsgrad. Die Beeinflussung ist ferner eine wechselseitige, indem Adsorption von Molekülen und Ionen aus der Lösung durch das Kolloid stattfindet; schon Hofmeister hat den Angriffspunkt der proteinfällenden Neutralsalze in das Lösungsmittel verlegt, die Lösung verarmt also durch die Adsorptionsvorgänge an Elektro-

lyten. Aber auch Vorgänge der Diffusion und Osmose, also Prozesse des Konzentrationsausgleiches bei zwischengeschalteten Membranen finden sich in der Zelle sicherlich vielfach vor, da die Gewebs- und Zellmembranen sehr vielgestaltig und für die verschiedenen Substanzen des Zellsaftes in der verschiedensten Weise durchlässig sind. Hier wird die Vielgestaltigkeit noch dadurch vermehrt, daß es nicht nur auf die verschiedene Durchlässigkeit der einzelnen Membranen für verschiedene Stoffe, sondern auch auf die Verschiedenheit der Diffusionskraft ein und desselben Stoffes je nach seinem Dispersionszustand als Ion, Molekül oder Emulsoid ankommt[1]). In der Durchwanderung des Zellsaftes kommt es natürlich im Leben niemals zu einem Stillstande und hier werden, abgesehen von durch Temperaturdifferenzen bewirkten Geschwindigkeitsänderungen, solche vornehmlich dadurch geschaffen, daß die auswählende Durchlässigkeit der Membranen Konzentrationsdifferenzen schafft, die noch durch Unlöslichwerden und Ausfallen oder Umwandlung des molekularen, diffusiblen Zustandes in den nicht durchdringungsfähigen, kolloiden, verstärkt werden. Auf diese Weise ändert sich Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsbedingungen in der Zelle fortwährend. Wenn wir annehmen dürfen, daß die Membraneigenschaften sehr weitgehend verschieden und daß die Durchlässigkeit der einzelnen Zell- und Gewebsmembranen spezifischen Sonderzwecken der Einzelgebiete im anatomischen Aufbau des Organismus angepaßt ist, so haben wir nicht nur die Möglichkeit einer Vorstellung für das Zustandekommen und die Wirkung der von Küster behandelten Liesegangschen Figuren, sondern überhaupt der Formbildungskraft der Zellen und Gewebe, da ja die Durchlässigkeit der Membranen durch Ernährungs- und Funktionszustände seitens des Zellinnern variiert werden wird. Das Verlorengehen dieser Regulationskraft der spezifischen Membrandurchlässsigkeiten ist zweifellos auch der Grund des „überstürzten" Abbaues in der Autolyse nach dem Abtöten der Zelle, und in der Regulierung der Membrandurchlässigkeit liegt zweifellos ein großer Teil des Geheimnisses der „Lebenskraft". Für den Tierkörper hat H. Schade (a. a. O.) in überaus klarer Weise auch das Vorhandensein der sog. Puffermischungen im Zusammenhang mit den Regulationsvorgängen betrachtet und zweifellos gilt auch für die Pflanzenzelle, daß solche Puffer-

[1]) H. Schade, Kolloidzschr. 7, 26 (1910), ferner Lawrence J. Henderson, Ergebn. d. Physiol. 8, 254 (1909).

mischungen bis zu weitreichenden Grenzen größeren Schwankungen der Wasserstoffionen- oder Hydroxylionen-Konzentration vorbeugen. Um eine Vermehrung der H-Ionen hintanzuhalten, werden die Salze schwacher Säuren, namentlich Karbonate und Phosphate, als Puffersubstanz benutzt. Wird Salzsäure zu reinem Wasser zugefügt, so wird dieses stark sauer, weit weniger aber, wenn man die Salzsäure zu der neutralen Lösung des Salzes einer schwachen Säure zusetzt. Wir wissen bereits, daß durch einen solchen Zusatz die schwächere, d. h. schwächer in H-Ionen zerfallene Säure in Freiheit gesetzt wird, während die stärkere in Salzform übergeht. So wird, wenn beispielsweise Natriumazetat als Puffersalz fungiert, eine Verminderung der Azidität auf den 125. Teil erreicht, da Essigsäure nur einen Bruchteil der H-Ionenbildung der Salzsäure zeigt. Ähnlich verhält es sich mit der Phosphorsäure und am allergünstigsten verhalten sich nach dieser Richtung die Karbonate, da die Kohlensäure noch weit weniger freie Ionen bildet als Essigsäure. Noch zweckmäßigere Pufferkörper sind die amphoteren Proteine und Aminosäuren, die Säuren gegenüber als schwache Basen, gegen Laugen als schwache Säuren fungieren und die durch Wegfangen von H- oder OH-Ionen als wirksame Puffersubstanzen der Anisoionie entgegenwirken. Natürlich übt auch der Ausscheidungsweg seine Aufgabe, indem die im Stoffwechsel ausgeschiedenen Säuren und Basen auf diese Weise entfernt werden, die Kohlensäure durch Abgegebenwerden im Atmungsprozeß, die Aminosäuren durch Beladen mit Methylgruppen in Form von Alkaloiden, die Oxalsäure als Abbauprodukt von Kohlehydraten oder Eiweißstoffen als oxalsaurer Kalk, andere organische Säuren durch Kuppelung mit Zucker als Depside usw. Überhaupt handelt es sich bei den Exkreten des pflanzlichen Stoffwechsels zumeist um eine „Stabilisierung" des inaktiv zu machenden Abfallstoffes durch Beladen mit Atomgruppen wie bei den Alkaloiden, die nach den Forschungen von Winterstein und Trier[1]) aus Aminosäuren in dieser Weise hervorgegangen sind oder bei den Purinderivaten Koffein, Theobromin usw., die in ähnlicher Weise aus dem Purinstoffwechsel entstanden sind, oder um eine Molekularvergrößerung durch Kuppelung mit anderen Komponenten wie mineralischen Stoffen, Zucker oder dergl., wobei die entstandenen Exkrete im Pflanzenkörper selbst deponiert bleiben, dem Stoffwechsel eben durch jene Stabilisierung entzogen, wenn auch nicht immer für die

[1]) E. Winterstein und G. Trier, Die Alkaloide, Berlin 1910.

Dauer, wie das gerade bei den Depsiden der Fall ist, die sogar vielfach die Rolle eines lokal und zeitweise deponierten Reservestoffes bilden [1]). Freilich gibt es bei der Pflanzenzelle auch eine Art der Entledigung von Stoffen durch echte Zurückwanderung in das Substrat, bei Mineralstoffen, Zucker u. dgl., wir wissen auch, daß es sich hier um Herstellung eines Stoffgleichgewichtes mit der Umgebung handelt [2]), wir sind aber über die einschlägigen Verhältnisse zu wenig orientiert. Die Isoionie ist vor allem deswegen von so großer Bedeutung für das Zelleben, weil die physikalische Zustandsform der Kolloide, die für das ordnungsgemäße Ablaufen der Lebensvorgänge maßgebend ist, durch die Art der sie umspülenden Lösung bedingt ist und weil vor allem H- und OH-Ionen in der Kolloidbeeinflussung alle anderen Ionen der Zelllösung überragen. Die elektrische Ladung der Kolloide, die Oberflächenspannung und Viskosität, ihr Quellungszustand und die Bedingungen ihrer Durchlässigkeit, die gegenseitige chemische Beeinflussung der Kolloide und damit in erster Linie die Wirksamkeit der Enzyme stehen mit diesen Verhältnissen in Zusammenhang. Das Lösungsvermögen des Zellsaftes für Salze kann auf verschiedene Art erhöht werden, durch beigemengtes Cholesterin oder Lezithin, durch Entlastung des Lösungswassers an Ionen infolge Kolloidadsorption und schließlich bilden Säuren und Basen, wenn sie ins Zellinnere übergehen, selbst Salze, so daß auf diese Weise einer Übersättigung entgegengewirkt wird. Unter pathologischen Verhältnissen kommt es jedoch zu einer Anhäufung kolloider Stoffwechselprodukte, die Folge davon ist eine Erhöhung des Quellungszustandes, die erfolgende maximale Wasseraufnahme führt ihrerseits wieder zur Hydrolyse von Zellbestandteilen: auf solche Verhältnisse läßt sich die Anhäufung von Zuckern und Aminosäuren bei der Narkose zurückführen und ähnliches müssen wir uns auch bei der raschen Frühjahrsmobilisierung der Reservekolloide vorstellen, die auch intermediär zur Entstehung von Anthocyan führt. Die entstehenden Spaltungsprodukte ändern wieder die Quellfähigkeit der Zelle, es tritt schließlich, z. B. bei der überlangen Einwirkung von Narkotika ein Zustand ein, in welchem die Quellung nicht mehr reversibel ist; nach dem Tode der Zelle setzt dann jener Prozeß ein, der als Folge überstarker Quellung unter Aufhebung

---

[1]) F. Czapek, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 246 (1920).

[2]) Monnier u. Déléano, Mitteil. d. bot. Inst. d. Univers. Genf 7 (1907), 8 (1908).

der kolloiden Eigenschaften schließlich zur Überführung aller Abbauprodukte der Zellbestandteile in den Zustand echter Lösung führen kann und den wir als Autolyse bezeichnen. Die Autolyse, der Abbau, ist der Beginn der Mineralisierung der organisierten Substanz, die zunächst aus dem kolloiden in den molekulardispersen Zustand übergeführt, verflüssigt wird.

Licht und Wärme als Energiefaktoren

Energieumwandlungen. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre ist das bekannte Gesetz von der Erhaltung der Energie; Energieformen wandeln sich ineinander um, ohne daß dabei etwas verloren geht oder besser gesagt, sie wandeln sich restlos nach bestimmten, zahlenmäßig feststehenden Verhältnissen ineinander um (1 Kalorie entspricht 425 Kilogrammetern). Die Zelle ist der großartigste Mechanismus zur Umwandlung von Energieformen, Lichtenergie wird hier vornehmlich in chemische Energie umgewandelt, diese aber auch in Wärme, mechanische Arbeit, Licht usw. Energie tritt in zwei Formen, als potentielle und kinetische Energie, auf, potentielle Energie, wie sie z. B. in der chemischen Energie der Nahrung verkörpert ist, bedarf der Mitwirkung eines äußeren Eingriffes, einer Auslösung, die sie in Freiheit, in kinetische Energie, umsetzt. Bei allen Energieumwandlungen geht ein Teil der Energie in Wärme über, so bei der Umwandlung von Elektrizität in Licht; die in Wärme übergegangene Energie ist nun als solche nicht, wohl aber ihre Ausnutzbarkeit für den gegenwärtigen Vorgang verloren, denn ohne weitere Umwandlung kann Wärme nur von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergehen. Dieser Teil an Energie geht also bei jeder Energieumwandlung für die weitere Ausnutzung verloren, er heißt Entropie. Bezeichnet A die kinetische Energie, Q die potentielle, in Wärme umgewandelte und U die Abnahme der Gesamtenergie des chemischen Systems, so läßt sich der erste Hauptsatz durch die Gleichung $U = A \pm Q$ ausdrücken.

Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre gibt uns die für die Energieumwandlungen geltenden Bedingungen an. Die potentielle mechanische Energie eines auf gewisser Höhe befindlichen Wasserbeckens, welche gleich ist dem Produkte des Wassergewichts multipliziert mit der mittleren Höhe, kann sich nur dann in die kinetische Energie der freien Arbeit umwandeln, wenn das Wasser

fallen kann; eine Wärmemaschine gestattet nur dann die Umwandlung der Wärme in Arbeit, wenn ein Temperaturgefälle vorhanden ist, die Energieumwandlung kann nur unter der Bedingung erfolgen, wenn eine Potentialdifferenz und die Möglichkeit zur Herstellung einer Energieströmung vorhanden ist. Unter Leistung eines Energieumwandlers versteht man das Verhältnis der umgewandelten Energiemenge zu der dem Umformer gelieferten Gesamtenergie, diese letztere ist gleich dem Produkte aus dem Quantitätsfaktor und der gesamten verfügbaren Intensität I; die umgewandelte Energie ist gleich dem Produkte aus demselben Quantitätsfaktor und der Intensitätsdifferenz zwischen Austritt und Eintritt der Energie, so daß wir also für die Leistung die Formel erhalten $R = \frac{I - I'}{I}$. Stellt I eine Temperatur dar, so muß natürlich, wenn R positiv werden soll, $I > I'$ sein, es muß ein Temperaturabfall vorhanden sein, während im entgegengesetzten Fall, wenn also die Ausgabe einen größeren Energieinhalt besitzt, einer äußeren Quelle Energie entzogen sein müßte. Das ist der Fall beim Aufbau organischer Substanz durch die grüne Pflanzenzelle, während die Endprodukte des Stoffwechsels unter Abgabe von freier Energie entstehen und sonach weniger oder keine potentielle Energie mehr enthalten; sie können erst durch äußeren Eingriff wieder in kinetische, „dynamische" Gleichgewichte umgebildet werden. Die Prozesse, welche unter Benutzung einer äußeren Energiequelle, also unter Energiezufuhr zustande kommen und zu Produkten mit mehr oder weniger potentieller Energie in chemischer Form führen, heißen endotherme, zu welchen alle organisch-synthetischen der Pflanzenzelle gehören, während die Abbauvorgänge, bei deren Zustandekommen die chemische Energie der organisch-synthetischen Produkte frei wird, exotherme Prozesse darstellen. Solche Energiefreisetzung kann nun entweder durch einfache Zerspaltung größerer Massen-Energiekomplexe oder durch oxydativen Abbau vor sich gehen. So wird bei der Stärkehydrolyse zu Traubenzucker osmotische und chemische Energie entbunden, ebenso wie bei der Stärkebildung aus Traubenzucker Atmungsenergie festgelegt wird, so daß das Stärkemolekül für die Zelle einen Energiespeicher vorstellt[1]); dies ist eine viel allgemeinere Energieabstufung als die Bildung organischer Säuren aus Traubenzucker bei den Sukkulenten; wenn auch in der Regel

[1]) J. M. Janse, Jahrb. f. Bot. 58, 221 (1918).

organische Substanzen dazu benutzt werden, weil in der Mehrzahl der Fälle die Energie des Sonnenlichtes in der Pflanzenzelle gespeichert ist, so können doch auch Oxydationsprozesse anorganischer Verbindungen wie des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks, ja sogar von Elementen wie Stickstoff oder Wasserstoff durch die lebende Zelle zur Energielieferung führen. Denn da der Sauerstoff zu den meisten Elementen eine hohe „Affinität" besitzt, d. h. die Fähigkeit der Atomisierung, also der Aktivierung von Molekülen, tritt er mit denselben unter Energielieferung zu exothermen Verbindungen zusammen. Der zweite Hauptzatz wird auch in seiner verallgemeinerten Form als „Intensitätsgesetz" bezeichnet; die beiden Faktoren, als deren Produkt die Energie aufgefaßt werden kann, sind ihre Quantität oder Extensität, eine im Kilogrammetersystem anzugebende Größe, und ihre Intensität, ein Stärkefaktor. Diese Faktoren sind in der folgenden Tabelle (nach A. Kanitz in Handbuch d. Biochemie, hg. von C. Oppenheimer, S. 218) für die physikalisch-chemischen Energien angegeben:

Energie	=	Extensität	×	Intensität
A. Bewegungsenergie		Masse		Geschwindigkeitsquadrat
		Bewegungsgröße		Geschwindigkeit
B. Raumenergie				
a) Distanzenergie		Strecke		Kraft
b) Flächenergie		Fläche		Flächenspannung
c) Volumenergie		Volum		Druck
C. Wärmeenergie		Wärmekapazität (Entropie)		Temperatur
D. Elektrische Energie		Elektrizitätsmenge		Potential
E. Magnetische Energie		Menge des Magnetismus		Magnet. Potential
F. Chemische Energie		Verbindungsgewicht		Chem. Potential (Affinität)
G. Strahlende Energie		Absorptions- bzw. Emissionsgröße		Intensität oder Strahlung

Ist beispielsweise das eine System durch einen wärmeren, das andere durch einen kühleren Raum repräsentiert, sind also Intensitätsunterschiede vorhanden, so kann nach dem zweiten Hauptsatz Energieausgleich stattfinden und er wird, wenn die beiden Räume in Kommunikation gebracht werden, sich auch tatsächlich bis zum Temperaturgleichgewicht herstellen. Ein Energieausgleich muß aber zwischen zwei Systemen verschiedener Intensität nicht eintreten, es können in einem Gebilde Gleichgewichtsdifferenzen bestehen, ohne daß es zu einem Ausgleich kommt, und wiewohl für viele Fälle die Bedingungen bekannt sind, ist es noch

nicht gelungen ein allgemeines Gesetz dafür zu formulieren, wann ein Intensitätsausgleich nicht nur stattfinden kann, sondern auch muß. Höchstwahrscheinlich spielt hier die Extensität der betreffenden Energie, also der zweite, sie zusammensetzende Faktor eine Rolle. Eine Störung des Gleichgewichts kann z. B. in der Weise erfolgen, daß von außen Energie der gleichen Art, wie sie das System zusammensetzt, also z. B. in chemische Kraft umgewandelte Lichtenergie einwirkt, oder aber daß durch Energie anderer Art eine Gleichgewichtsstörung erfolgt, eine Energieform aber, die zu den das Gleichgewicht bildenden in Beziehung steht. So wissen wir, daß Wärme die chemische Energie eines chemischen Stoffsystems zu verändern vermag, ebenso kennen wir chemische Lichtreaktionen. Wenn beispielsweise Licht, das auf die Pflanzenzelle den Bruchteil einer Sekunde einwirkt, weitgreifende Zustandsänderungen in der Stabilität ihres chemischen Systems hervorruft, die sich als Bewegungen oder Krümmungen bei vielzelligen Organen äußern, so handelt es sich hier um solche Gleichgewichtsänderungen durch fremde Energiequalitäten; das ist der wesentlichste Unterschied der als assimilatorischer Effekt zum Ausdruck kommenden Lichteinstrahlung und der sog. Reizwirkung des Lichtes: in dem einen Fall haben wir die Wirkung der durch den Chlorophyllapparat in chemische Energie umgewandelten Kraft des Lichtes, eine photodynamische Wirkung vor uns, im letzteren eine direkte Einwirkung photischer Energie auf ein chemisches System, in dem einen Fall wird durch Energielieferung potentielle Energie geschaffen, in dem zweiten dient die photische Energie nur als Auslösung zur Umwandlung vorhandener potentieller Energie in kinetische, in beiden Fällen werden Gleichgewichte gestört. Der eintretende Vorgang beruht in beiden Fällen auf den im Gebilde hervorgerufenen Intensitätsunterschieden und führt dazu, daß die Intensität im System zum Schluß niedriger ist, als unmittelbar nach Störung des Gleichgewichtes. Dabei können aber Teilintensitäten verstärkt werden. Wenn wir zwei Räume, von denen der eine die Temperatur 100°, der andere 0° hat, vereinigen, so wird sich die Temperatur auf 50° ausgleichen, und wenn wir nun von neuem Wärme von 100° hinzufügen, so wird diese Wärme erniedrigt, aber das Teilpotential der Wärme von 50° wird erhöht werden. So wird bei der Kohlensäureassimilation das Potential der Lichtenergie verkleinert, ein Teil der Lichtenergie der Sonne wird von der Pflanzenwelt der Erde absorbiert, aber das chemische

Potential der durch die Pflanze geschaffenen Produkte ist um dasselbe erhöht worden. Auf ähnliche Weise kann auch das chemische Potential einer bestimmten Energieart durch Erniedrigung des Potentials einer andern chemischen Energie erhöht werden. Wir haben solche Auswertungen schon als gekoppelte Reaktionen kennen gelernt, sie spielen bei der Freisetzung der Energie in den oxybiotischen Prozessen der Zelle eine große Rolle. Sowie die Sonne auf diese Weise alsbald ihre gesamte Energie abgegeben hätte und dieselbe in die chemische Energie der Pflanzenstoffe umgewandelt wäre, wenn nicht ungeheuere exotherme Zerfallsprozesse im Sonnenball fortwährend von neuem die Quelle von ausstrahlender Energie würden, so wäre auch bald das arbeitsfähige dynamische Ungleichgewicht der Zellkomponenten, auf dem das Leben beruht, ausgeglichen, das Leben zum Stillstande gelangt, wenn die Nahrungsstoffe nicht fortwährend die Intensitätsunterschiede verstärken und dadurch das Zellsystem dynamisch, arbeitsfähig erhalten würden. Das Absinken der Lebenskraft bei Nahrungsmangel beruht auf dem Absinken der Intensitätsunterschiede, womit die Ausnutzung der Energie nach dem zweiten Hauptsatz allmählich aufhören muß. Wenn zwei Seebecken auf verschiedenen Höhen sich durch Zusammenfließen in bezug auf die Höhendifferenz ausgeglichen haben, kann ihre potentielle Energie nur dadurch wieder hergestellt werden, daß ein Pumpwerk oder Wind, Verdunstung usw. einen Teil des Wassers wieder auf ein höheres Niveau hebt. Die Nahrung ist es, welche in der Zelle Niveauunterschiede, Intensitätsdifferenzen, schafft. Bei den Umwandlungen, welche die in den Körper als chemische Energie der Nahrung eingehende Kraft erfährt, ist stets ein Absinken der Intensität maßgebend, denn wenn auch die den Körper als Wärme oder mechanische Arbeit verlassende Energie quantitativ nur wenig hinter der eintretenden chemischen Energie zurücksteht, so ist das doch bezüglich ihres Potentials der Fall, denn nur durch diesen Potentialunterschied kann Zellarbeit geleistet werden. Damit das Leben sich in normaler Geschwindigkeit abspiele, muß der Intensitätsunterschied stets auf gleicher Höhe erhalten werden und die Abnahme der Intensitätsunterschiede in der Zeiteinheit innerhalb eines chemischen Systems ist das Maß der Geschwindigkeit des sich vollziehenden Prozesses. Das Verhältnis zwischen den Quantitäten der Stoffe in Molen, die durch eine Reaktion umgesetzt werden, zu der dazu erforderlichen Zeit nennen wir

Reaktionsgeschwindigkeit; wenn irgendein Lebensprozeß bei höherer Temperatur schneller verläuft, so heißt das, es wird bei höherer Temperatur eine Anzahl von Stoffen in größerer Menge umgesetzt als bei niederer. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind Oberfläche der reagierenden Stoffe, die Temperatur und in erster Linie die Konzentration von Einfluß. Wird bei gleichbleibender Temperatur nur ein Stoff von der Reaktion verändert, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant sein, sondern muß nach dem Massenwirkungsgesetz fortwährend abnehmen; wir können ja das Massenwirkungsgesetz auch in der Weise definieren, daß wir sagen: die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment der Reaktion ist den in diesem Moment pro Raumeinheit vorhandenen Quantitäten der reagierenden Stoffe proportional. Wenn in der Zeiteinheit jedesmal 0,1 des eben vorhandenen Stoffes umgewandelt wird, so ist nach Beendigung der Zeit 1 nur 0,9 der ursprünglichen Quantität 1 des Stoffes vorhanden, nach Zeit 2 nur 0,81, nach 3 ferner 0,729 usw. Betrachten wir das Zeitteilchen dt der Umwandlung des Stoffes, von dem x Mole nach der Zeit t zerlegt werden, und nennen wir die Menge des Stoffes, welche in dt zerlegt worden ist, dx, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit $s = \frac{dx}{dt}$; sind ursprünglich a Mole von dem Stoff vorhanden gewesen, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ dem noch unzersetzt vorhandenen Anteil des Stoffes, d. i. a—x, proportional sein. Eine solche Reaktion ist eine monomolekulare. Sind aber an der Reaktion zwei oder mehrere Stoffe beteiligt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkte der Konzentration jedes einzelnen der beteiligten Stoffe proportional, es ist also bei einer solchen bimolekularen Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ proportional dem Produkte aus a—x und b—x.

Katalysen. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch verschiedene Umstände beeinflußt werden, sei es, daß ein Stoff durch Bildung von Zwischenreaktionen den zeitlichen Verlauf der Reaktion verändert, sie beschleunigt oder verzögert, sei es, daß ein Umstand, Temperaturverschiebung oder Einfluß des Lichtes die Änderung hervorruft. Wir nennen derartige verändernde Momente Katalysatoren und unterscheiden je nach der Beschleunigung oder Verzögerung positive und negative Katalysatoren und die Katalyse

durch Stoffe Chemokatalyse. In der Zelle sind die wichtigsten Chemokatalysatoren durch die Enzyme repräsentiert; in toten chemischen Systemen sowohl als auch in der Zelle kann der Katalysator während der Reaktion selbst entstehen: Autokatalyse. Die wichtigsten Bedingungskatalysatoren sind die Temperatur (Thermokatalyse) und das Licht (Photokatalyse). Der Einfluß der Katalysatoren auf die Änderung der Geschwindigkeit ist sehr verschieden, manchmal gering, bisweilen jedoch so bedeutend, daß unmerkbar kleine Mengen des Stoffes hinreichen, die Geschwindigkeit um ein Vielfaches zu erhöhen. Es handelt sich aber immer um quantitative, nicht um qualitative Unterschiede, d. h. die Reaktion würde auch ohne Intervention des Katalysators in derselben Weise, wenn auch unmerkbar langsam verlaufen. Der Katalysator nimmt wohl an der Reaktion teil, erscheint aber gewöhnlich nicht im endlichen Reaktionsprodukt. Der Katalysator wirkt durch das Auftreten der sog. Zwischenreaktion. Wenn zwei Stoffe A und B sehr langsam miteinander reagieren und es tritt der Stoff C in Reaktion, der sich mit B sehr schnell zu BC verbindet, welcher Zwischenstoff aber durch A schnell so zerlegt wird, daß sich AB unter Freisetzung von C bildet, so tritt von neuem die Möglichkeit der Reaktion BC ein, bis der eine der Stoffe erschöpft ist. Jede freiwillig verlaufende Reaktion geht unter Abgabe von Energie vor sich, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, der seinerseits erst wieder durch Energiezufuhr geändert werden kann. Da aber ein Katalysator eine auch ohne seine Dazwischenkunft verlaufende Reaktion nur beschleunigt oder verzögert, kann er auf das energetische Moment der Reaktion keinen Einfluß nehmen, also das endliche Gleichgewicht nicht verschieben, sondern nur die Gleichgewichtskonstante. Wenn wir uns die Gleichung der Reaktion aufgeschrieben denken, so bildet sich darin ein Gleichgewichtszustand heraus, der nach dem Massenwirkungsgesetz von der Konzentration der beteiligten Stoffe abhängt und sich nur mit einer Änderung derselben ändern kann. Durch die Wirkung des Katalysators wird also die Geschwindigkeit der Reaktion von links nach rechts beschleunigt und die Konzentration der in diesem Sinn reagierenden Stoffe nimmt rasch ab, während sich die Konzentration des Reaktionsproduktes rechts vom Gleichheitszeichen erhöht. Bei jeder Reaktion wird, wenn das Reaktionsprodukt im System bestehen bleibt, ein Gleichgewichtszustand erreicht, über welchen

hinaus die inverse Reaktion einsetzen muß; da nun durch Intervention des Katalysators dieser Punkt rascher erreicht wird, muß durch ihn auch die Geschwindigkeit der inversen Reaktion vergrößert werden. Derselbe Katalysator, der eine bestimmte Reaktion beschleunigt, muß also auch die inverse Reaktion beschleunigen. Durch den Katalysator kann aber auch der in Form der Geschwindigkeitsgleichung zum Ausdruck kommende Reaktionstypus verändert werden, es ist so, als ob jeder Katalysator ein besonderer Schienenstrang wäre, auf dem die freie Energie des reagierenden Systems je nach Art des Katalysators auf verschiedene Weise ablaufen würde. Die Bildung der Zwischenprodukte bewirkt nicht nur, daß der Reaktionstypus, sondern auch die Art des Reaktionsresultates durch den Katalysator bestimmt wird. Das kommt besonders deutlich in der sehr verschiedenen Weise zum Ausdruck, in der ein und dasselbe Material durch verschiedene Enzyme verändert wird. So wird Rohrzucker durch die Invertase der Hefe in seine beiden Monosaccharid-Komponenten, durch die Zymase in Alkohol und Kohlensäure, durch das Enzym des Buttersäurebakteriums in diese Säure, durch den Milchsäurebazillus in Milchsäure verwandelt. Im allgemeinen sind Katalysen und mit ihnen die Umsetzungen in der Zelle am auffälligsten dadurch gekennzeichnet, daß Stoffe äußerst stabiler Natur mit großer Leichtigkeit verändert werden. Die Katalysen durch Enzyme weichen aber insofern von dem gewöhnlichen Schema der katalytischen Reaktion ab, als hier besonders häufig der Katalysator während der Reaktion sich physikalisch oder chemisch verändert, so daß nicht notwendig die inverse Reaktion durch denselben Katalysator beeinflußt werden muß und der Katalysator also überhaupt an den energetischen Vorgängen des Prozesses teilnimmt. Für kolloide Katalysatoren, zu denen auch die Enzyme gehören, gilt der Satz, daß die Beschleunigung des Umsatzes durch den kolloiden Katalysator auf einer Oberflächenverdichtung der reagierenden Stoffe und der dadurch eintretenden Konzentrationserhöhung beruht.

Von den Umständen, welche als Katalysatoren wirken, sei zunächst die Temperatur besprochen. Während die chemischen Katalysatoren der Zelle, die Enzyme, gewöhnlich ein ganz eng umgrenztes Arbeitsgebiet haben und auch die extrazellulären Katalysatoren nur bestimmte Gruppen von Vorgängen beeinflussen, wissen wir von der Temperatur, daß steigende Temperatur alle

Vorgänge proportional ihrer Steigerung beschleunigt, fallende sie verlangsamt. Durch Temperaturerhöhung wird also das Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reaktionen in der verschiedensten Weise verändert und zwar mit steigender Temperatur das unter Wärmeabsorption gebildete System begünstigt, bei Temperaturabnahme verschiebt sich umgekehrt das Gleichgewicht nach dem unter Wärmeabgabe gebildeten. Bei positiver Reaktionstemperatur wird sich also mit steigender Wärme immer weniger von den Ausgangsstoffen umwandeln, bei fallender immer mehr. Es war schon davon die Rede, daß bei Erhöhung der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit sich verdoppelt oder verdreifacht, welche von Van't Hoff aufgestellte Regel für Lebensvorgänge natürlich nur innerhalb der Temperaturintervalle des Lebens gilt. Eine große Reihe von Lebensvorgängen wurde daraufhin geprüft und die RGT-Regel stets bestätigt gefunden. Im allgemeinen hängen die chemischen, sich innerhalb der Zelle abspielenden Vorgänge in derselben Weise von der Temperatur ab wie die extravitalen Prozesse, aber es liegt ein wichtiger Unterschied darin, daß hier nicht ein einziger Prozeß von der Temperatur beeinflußt wird, sondern zahlreiche koordinierte Prozesse und daß demnach die Geschwindigkeit eines ganzen Reaktionssystems verschoben wird. Ferner, daß alle diese Prozesse auch noch unter anderen Einflüssen stehen, die sich nunmehr ebenfalls anders geltend machen, denn wir wissen, daß die Reaktion der Zelle auf bestimmte Reize durch andere, interferierende verändert wird. So kann die Temperatur „Stimmungsänderungen" hervorrufen, Ermüdung, Schädigung veranlassen und zwar auch proportional ihrer Höhe. So läßt sich der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur als Kurve darstellen, die von einem Minimum beginnend, einen optimalen Kulminationspunkt zeigt, um bei weiterer Steigerung wieder abzusinken und endlich bei Null zu endigen. Minimum, Maximum und Optimum eines physiologischen Vorganges nennen wir seit Sachs die Kardinalpunkte. Man erhält derartige Kurven, wie Sachs sie für die Abhängigkeit des Wachstums von der Temperatur fand, auch für andere von der Temperatur abhängige Prozesse, so für die Chlorophyllbildung, die Sauerstoffentwicklung beim Assimilationsprozeß, Protoplasmabewegung usw. Sachs sagt darüber: „Man geht wohl nicht zu weit in der Annahme, daß jede Abhängigkeit einer physiologischen Funktion von irgendeiner äußeren Einwirkung diese Form einer zuerst auf-

und dann wieder absteigende Kurven annimmt und daß wir in der letzteren eines der fundamentalen Gesetze der Physiologie vor uns haben. Da wir nun jede Abhängigkeit einer Vegetationserscheinung von äußeren Einwirkungen als Reizbarkeit bezeichnen dürfen, so repräsentiert die genannte Kurvenform also das fundamentale Gesetz der Reizbarkeit.“ Hier ist Reizbarkeit allerdings in einem sehr weiten Sinn, im Sinne der Reaktion der Zelle auf irgendeine Beeinflussung durch die Außenwelt hin, gefaßt, während es, wie wir heute wissen, für die eigentlichen Reizprozesse im engeren Sinn, also für jene Vorgänge, für welche die Einwirkung der Außenwelt nicht die Energielieferung, sondern bloß die Reaktionsauslösung darstellt, nicht gilt.

Wollen wir zunächst einen Blick auf die bisher studierten pflanzenphysiologischen Prozesse werfen, bei denen die Gültigkeit der RGT-Regel, also des Gesetzes, daß sich innerhalb eines Temperaturintervalles von 10° die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis verdreifacht, so daß der Quotient für zwei Geschwindigkeiten in dem genannten Temperaturintervall (welchen Van 't Hoff mit q_{10} bezeichnet) 2—3 ist, studiert wurde:

Vorgang	Temperaturintervall	Q_{10}	Autor
Pflanzenatmung	0—25°	2,5	Clausen, Landw. Jahrb. 19
Atmung der Äpfel	0—20°	2,5	E. W. Morse, Journ. Am. chem. soc. 30
Kohlensäureassimilation	0—37°	2,1	Matthaei, Phil. Transact. 197, Kanitz, Ztschr. f. Elektroch. 11
Keimung von Samen	5—18°	2,5—1,5	Haberlandt, Landw. Vers. st. 17
Sprossung der Hefe	4—23°	1,9—1,7	Pedersen, Medd. Clsb. Lab. 1878; R. O. Herzog, Zschr. phys. Ch. 37
Ascosporenbildung bei Saccharomyces Pasteurianus	4—22°	1—2	E. Chr. Hansen, Medd. Carlsbg. Lab. 1883
Asparaginbildung in keimenden Samen	—	—	Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges. 24
Protoplasmaströmung bei Plasmodien	15—25°	2,5—2,3	V. Vouk, Denkschr. d. k. Akad. Wien 1912

Weniger einfach als bei gewöhnlichen chemischen Prozessen ist der Einfluß der Temperatur auf Enzymreaktionen, bei welchen nicht nur die Spaltung des Substrates in direkter Abhängigkeit von der Temperatur steht, sondern auch die Zerstörung des

Enzyms. Es resultiert also auch für Enzymreaktionen ebenso wie für Lebensprozesse eine Optimaltemperatur oder vielleicht richtiger ein Maximum, welches dann erreicht ist, wenn die beiden durch die Temperatur katalysierten Vorgänge der Reaktionsbeschleunigung und der Reaktionsverzögerung durch Schädigung des Enzyms einander die Wage halten. Vielleicht gilt genau dasselbe auch für die Vorgänge in der lebenden Zelle, bei denen ja neben der Beschleunigung des eigentlichen chemischen Vorganges noch Ermüdung und Schädigung des Lebewesens erfolgt, wodurch die Reaktion verzögert wird. Daß dem so ist, geht am besten aus den Studien von Blackman und von Miss Matthaei[1]) hervor, welche die Abhängigkeit der Kohlensäureassimilation von der Temperatur studierten. Die quantitativen Studien Matthaeis haben nämlich ergeben, daß bis zu 23,7° C die Assimilationsgröße in aufeinanderfolgenden Stunden im wesentlichen ungeändert bleibt, daß sie aber bei 30,5° C und höheren Temperaturen mit der Zeit in gesetzmäßiger Weise sinkt. Die für die Assimilation danach zu konstruierenden Kurven ändern sich mit der Dauer der Einwirkung der betreffenden Temperaturen: Das Optimum nimmt in bezug auf die Temperatur ab und seine Lage verschiebt sich; die höheren Temperaturen drücken also die Assimilationstätigkeit herab und zwar zeigt sich diese Wirkung sofort nach dem Einsetzen der betreffenden höheren Temperatur. Auch bei der Atmung tritt oberhalb 40° eine Depression ein, die auf einer Schädigung des beteiligten Systems beruht; diese Schädigung zeigt sich eben nur in einem Abfall der Kurve, nicht in irgendwelchen anderen Schädigungszeichen der Pflanze; nur ist hier eine größere Resistenz der Atmung gegen den schädigenden Einfluß der Temperatur zu beobachten als bei der Assimilation, eine Resistenz, die auch aus anderen Versuchen hervorgeht[2]). Solche schädigende Temperatureinflüsse sind ferner auch noch von anderen Lebensprozessen bekannt, bei denen sich die Schädigungen summieren. So ist dies der Fall bei den Reizbewegungen der Mimosa, Temperaturen von 45—47° C schädigen Bact. termo nach einer Einwirkung von $^1/_2$ bis 3 Stunden nicht merkbar, nach einer Wirkungsdauer von 4 Stunden zeigte sich aber die nachherige Entwicklung bei optimaler

[1]) Blackman, Annals of Bot. **19** (1905), Matthaei, Phil. Transact. of the r. soc. B. **197** (1904) nach L. Jost, Biolog. Centralbl. **26** (1906).

[2]) V. Grafe, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **114**, 1905. O. Warburg, Bioch. Zschr. **100**, 230 (1919), **103**, 188 (1920).

Temperatur umso mehr gehemmt, je länger die höhere Temperatur eingewirkt hatte, und nach 12 stündiger Einwirkung erfolgte überhaupt keine Entwicklung mehr. Von anderen Einflüssen sei noch die Wirkung des Lichtes auf die Kohlensäureassimilation bemerkt, wie sie sich in den Studien Pantanellis darstellt. Auch hier stellt sich bei höheren Lichtintensitäten ein starker Rückgang der Sauerstoffausscheidung heraus. Nun kann man ebensowenig wie vorher von einem absoluten Optimum sprechen, sondern es kommt immer auf die Dauer der Einwirkung der betreffenden Lichtintensität an: bei längerer Einwirkung liegt das Optimum bei niederer Intensität als bei kürzerer Einstrahlung. Pantanelli[1]) vergleicht sehr treffend den Vorgang mit der Ermüdung des Muskels und sagt: „Das Plasma des Chloroplasten arbeitet, ermüdet und erholt sich; das Chlorophyll bleibt dabei in den meisten Fällen primär ganz indifferent." Dieses Resultat erhält besonders bei intermittierender Belichtung, also intermittierend eintretender Assimilation seine experimentelle Erhärtung: je kürzere Zeit die Bestrahlung dauerte und je schwächer die verwendete Lichtintensität war, desto früher und ausgiebiger tritt die Erholung ein. Es handelt sich da weder um Anhäufung von Assimilationsprodukten noch um Zerstörung von Chlorophyll, sondern um einen Ermüdungsvorgang, der vielleicht wie die Ermüdung des tierischen Muskels auf Quellungsverhältnissen beruht. Wenigstens wurde beobachtet, daß bei plötzlicher Belichtung und nachfolgender Verdunkelung einer Pflanzenzelle das Protoplasma derselben, offenbar infolge Entquellung sich kontrahierte (Abb. 4), eine Erscheinung, welche vollkommen mit der Salzplasmolyse übereinstimmt und in bezug auf Licht bei normaler Umgebung wieder rückgängig wurde. Eine solche „Reizplasmolyse" tritt auch bei plötzlichem Temperaturwechsel ein[2]) und ist durchaus geeignet, unseren Anschauungen von der Reaktion des Plasmas auf Reize eine neue chemisch-physikalische Basis zu geben. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß solche Ermüdungserscheinungen nicht nur die Beeinflussung der den Prozeß katalysierenden Enzyme durch Wärme

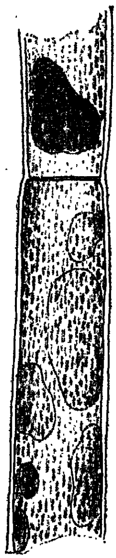


Abb. 4. Reversible Koagulation des Plasmas bei Vaucheria durch Reizwirkung.

[1]) Pantanelli, Jahrb. wiss. Bot. **39** (1904).

[2]) Livingstone, The role of diffusion and osm. pressure in plants 1903, 75.

oder Licht bilden, sondern es ist sicherlich auch die regulierende Lebenskraft des Protoplasten dabei passiv beteiligt. Wenn man aber bloß die Rolle der Enzyme betrachtet, so haben wir hier den entgegengesetzten Fall der Autokatalyse vor uns, den Fall, in welchem ein Katalysator während der Reaktion selbst in seiner Wirksamkeit gehemmt oder zerstört wird und zwar in dem hier angeführten speziellen Fall durch einen andern Katalysator der Reaktion. Vielleicht beruht die regulierende Tätigkeit des Plasmas überhaupt nur darin, daß die Vorgänge in der Zelle in einer bestimmten Reihenfolge aufeinanderfolgen müssen und daß innerhalb gewisser Grenzen, die allerdings nicht zu enge sein dürfen, die Vorgänge nicht harmonisch im Sinne des Zellebens ablaufen, wenn eine Reaktion die andere nicht auslöst. Freilich sind die Möglichkeiten solcher geordneter Auslösungen sicherlich sehr mannigfaltige, wodurch die Einstellung neuer Gleichgewichte bei Störung der alten erfolgt. Eine viel größere Rolle als man gemeiniglich glaubt, spielt auch das Wasser, nicht nur als Reaktionsmedium, sondern auch als Katalysator, indem Vorgänge, die latent im Samen liegen, durch die geringste Befeuchtung „in Gang gesetzt" werden, wobei wir uns nicht vorstellen können, daß die überaus geringen, hierzu nötigen Wassermengen aktiv, als Reagens in die Vorgänge eingreifen. Kompliziert werden die Verhältnisse beim Vorhandensein mehrerer katalytisch wirkender Agentien in der Zelle, welche einander beeinflussen, durch die dabei vor sich gehenden fortwährenden Änderungen der Reaktionsschemen, indem bei der Zerstörung eines beteiligten Enzyms aus einem mehrmolekularen Vorgang ein einfacherer, bei der autokatalytischen Entstehung eines andern aus einem monomolekularen ein mehrmolekularer werden kann.

Ebenso wie die Temperatur wirkt auch das Licht bei höherer Intensität schädigend und zerstörend sowohl auf Enzyme wie auf die plasmatische Tätigkeit ein. Welcher der beiden Faktoren bei dem betreffenden Vorgang die Hauptrolle spielt, läßt sich nicht ohne weiteres bestimmen und wird wohl in erster Linie von der Resistenz des betreffenden Enzyms abhängen, die beispielsweise bei Oxydasen relativ sehr hoch, bei hydrolysierenden Enzymen relativ gering ist. So hat Vöchting[1]) und auch Jost festgestellt, daß Laubblätter am Lichte im kohlensäurefreien Raum viel rascher zugrunde gehen als im Dunkeln, wobei aber eine Unharmonie der

[1]) Vöchting, Bot. Zeitg. **49** (1891); Jost, Jahrb. f. wiss. Bot. **27** (1895).

Chlorophyllfunktionen und der Protoplasmatätigkeit maßgebend sein dürfte, so daß also die Inaktivierung des Chlorophylls Störungen in der regulierenden, enzymproduzierenden usw. Tätigkeit des Chloroplasten hervorruft. Wir haben hier gewissermaßen eine Vorstufe der Irregularität der Vorgänge bei der Autolyse vor uns und können die Erwähnung des von Palladin [1]) studierten Falles anschließen, daß die lebende Hefezelle durch selenigsaures Natron nicht nur nicht in ihrer Tätigkeit gehemmt, sondern sogar noch gefördert wird, während dasselbe Agens der Wirksamkeit der Zymase im Hefepreßsaft rasch ein Ende bereitet. Es ist also auch bei der Gärung nicht allein die enzymatische Wirkung, sondern ebenfalls die regulierende Tätigkeit des Zellplasmas gar wohl in Berechnung zu ziehen, aber hier ist der enzymatische Vorgang und deswegen auch die Korrelation der hier wirksamen zahlreichen enzymatischen Faktoren mit dem Plasma besonders kompliziert, denn abgesehen von der Beteiligung mehrerer organischer Katalysatoren sind auch mineralische Kontaktsubstanzen wie Mangan, Eisen usw. tätig.

Jede Zelle steht unter der Einwirkung zahlreicher Faktoren, die gleichzeitig die verschiedenen Lebensprozesse beeinflussen und nur dadurch ist ja überhaupt die Harmonie der Zellarbeit gewährleistet, daß die Beeinflussung gleichzeitig erfolgt, so daß der Reaktionsrhythmus im ganzen derselbe bleibt. Deshalb kann auch gar nicht die Beeinflussung eines bestimmten Prozesses studiert werden, ohne daß korrelativ auch Veränderungen anderer Prozesse mit unterlaufen, die den Ablauf des einen modifizieren. Diese Anschauung hat sich bezüglich des Mineralstoffwechsels im sog. „Gesetz des Minimums" ausgeprägt, also in der Erfahrung, daß die Bildung von Pflanzensubstanz quantitativ abhängig ist von dem im Minimum vorhandenen Mineralstoff, daß also die übrigen, im Überfluß vorhandenen Mineralsubstanzen nicht in höherem Maße ausgenutzt werden können als proportional dem im Minimum vorhandenen. Dieses Gesetz des Minimums ist aber nicht auf den Mineralstoffwechsel beschränkt, sondern gilt für alle Lebensprozesse und für alle korrelative Ausnutzung von Stoff und Kraft [2]). Ein Plus an Wärme kann in der Vegetation (etwa in der Abkürzung oder Ausmerzung der Ruheperiode) nicht ausgenutzt werden, wenn

---

[1]) Palladin, Fortschr. d. naturw. Forschung 1, 253 (1910).

[2]) V. Grafe, Ernährungsphysiologisches Praktikum der höheren Pflanzen, Berlin 1914, S. 59.

es von einem Minus an Licht begleitet ist, ein Plus an Licht nicht bei einem Minus an Kohlensäure — wissen wir doch schon lange, daß die Kohlensäureassimilation kräftiger sich vollzieht und quantitativ mit besserem Resultate verläuft, wenn der Kohlensäuregehalt der Luft bis ums Zehnfache erhöht wird. Das Gesetz des Minimums erstreckt sich überhaupt auf alle Verhältnisse, nicht nur auf die Stoffe, welche beim Gedeihen der Pflanze zusammenwirken; denn infolge der bei Lichtmangel eintretenden mangelhaften Ausnutzung des Kohlensäureüberschusses werden auch die Mineralstoffe unvollkommen ausgenutzt, ein Mangel an Wärme kann seinerseits auch wieder die Verwertung der übrigen Vegetationsfaktoren beeinflussen, kurz das „Gesetz des Minimums" ist ein Spezialfall der das Pflanzengedeihen bestimmenden Korrelation der Verhältnisse. Man kann demnach nicht von einem Optimum eines Prozesses schlechtweg sprechen, denn dieses Optimum ist sehr relativ, nämlich abhängig von der gleichzeitigen Beeinflussung durch andere Faktoren. Wenn also in der Zelle dieselbe Abhängigkeit im Verlaufe ihrer chemischen Vorgänge von der Temperatur konstatiert wird wie sie bei extravitalen chemischen Prozessen herrscht, so ist dort zu berücksichtigen, daß die Temperatur nicht nur Einfluß auf diesen einen Prozeß nimmt, sondern parallel auf zahlreiche andere und daß entweder die Summe dieser Beeinflussungen oder eine uns dem Wesen nach unbekannte Reaktion der lebenden Substanz das ausmacht, was als Ermüdung oder anderweitige Schädigung in der Harmonie der Vorgangsabläufe zutage tritt, so daß die Kurve, die man von jedem chemischen Zellprozeß skizzieren kann, nicht die Kurve dieses einen Prozesses anzeigt, sondern jene des ganzen Vorgangskomplexes. Vor allem aber spielt hier naturgemäß die Zeit der Einwirkung eine Rolle und Pantanelli schlägt vor, jenen Punkt, an dem dauernd die größte Intensität in der Ausnutzung des betreffenden äußeren Faktors zutage tritt, als Maximum zu bezeichnen.

Ebenso wie die Wärme wirkt auch das Licht als Katalysator, in einer anderen Gruppe von Zellvorgängen aber als Lieferant von Energie; es ist sehr merkwürdig, daß diese katalysierende Wirkung des Lichtes in Systemen zutage tritt, die durch die Energie des Sonnenlichtes geschaffen wurden, in denen diese Energie in potentieller Form drin steckt. Wenn also das Licht einmal, bei der Kohlensäureassimilation der grünen oder mit einem andern photodynamisch wirksamen Faktor ausgestatteten, Pflanzenzellen

energieliefernd und das andere Mal energieauslösend wirkt, so ist es naheliegend, dafür eine Verschiedenheit des Substrates verantwortlich zu machen, etwa in der Weise, daß mit mineralischen Materialien, Kohlensäure, Wasser, wahrscheinlich auch Stickstoff, sich energetisch-akkumulierende, mit komplexen, organischen Verbindungen energieauslösende Prozesse vollziehen. Über die photokatalytischen Vorgänge sind wir sehr wenig orientiert; wir kennen durch Lehmann, Kinzel, Gassner, Baar u. a.[1]), um zunächst eine verhältnismäßig einfache Umständekatalyse zu besprechen, die katalytische Wirkung des Lichtes bei der Samenkeimung. Da die Stoffmobilisierung hier wie überall durch Enzyme erfolgt, reduziert sich das Problem auf die katalytische Wirkung des Lichtes auf die Enzyme des Samens und deren Zymogene. Wenn auch das Licht in zu großer Intensität schädigend oder zerstörend auf die Enzyme wirkt, so muß doch gleiches nicht für die Zymogene gelten, wie sie im ruhenden Samen vorliegen, es ist dies sogar durchaus nicht wahrscheinlich, denn wenn wir im Zymogen eine Dauerform des Enzyms sehen können, so lehrt ein Vergleich mit Dauerformen des gesamten Organismus oder von dessen Vermehrungszellen, daß die Resistenz derselben wohl eine ungleich höhere sein wird als die des freien Enzyms. Indessen liegt seit den hochwichtigen Forschungen von Neuberg[2]) auch der Gedanke einer direkten Lichtwirkung auf Substanzen der Zelle vor. Lichtchemische Untersuchungen außerhalb der Zelle sind von einer Reihe von Forschern durchgeführt worden und wir wissen, daß Synthesen, die nur schwierig mit Hilfe von Laboratoriumsmitteln gewaltsam und auf großen Umwegen durchgeführt werden können, durch das Licht in kürzester Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zustande gebracht werden. Allerdings waren es zunächst nicht die Synthesen, sondern im Gegenteil die Lichtspaltungen, welche bekannt geworden sind. Eine der allgemeinsten Lichtreaktionen ist die Abspaltung von Kohlensäure aus organischen Karbonsäuren, also deren Entkarboxylierung. Besonders rapid

---

[1]) E. Lehmann u. A. Ottenwälder, Zschr. f. Bot. **5** (1913), Lehmann, Ber. d. d. bot. Ges. **36**, 157 (1918); C. Neuberg, Ergebn. d. wiss. Mediz. 1911, Biochem. Zschr. **17** (1909), **27**, **29** (1910), **39** (1912); Inghilleri, Zschr. phys. Ch. **71—73** (1911); Benrath, Zschr. physik. Ch. **74** (1910), Ann. d. Ch. **382** (1911); Ciamician, Ber. d. d. chem. Ges. seit 1905 nach V. Grafe, Einführung in die Biochemie, Wien 1913.

[2]) C. Neuberg, Ergebn. d. wiss. Mediz. 1911.

verlaufen diese Reaktionen bei Gegenwart von mineralischen Katalysatoren, in Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen oder durch Einwirkung des ultravioletten Lichtes in Quarzgefäßen. Bei diesen Entkarboxylierungen, die häufig mit Oxydationen in Verbindung stehen, werden Aldehyde und Ketone gebildet und an diesen überaus reaktionsfähigen Substanzen setzt die zu höheren Molekülen kondensierende Wirkung des Lichtes ein, welche aus jenen Kohlehydrate und Terpene schafft. Neuberg hat nun gefunden, daß die hauptsächlichsten organischen Bestandteile der Zelle, die Eiweißstoffe, Lipoide, komplexen Kohlehydrate, die in reinem Zustande praktisch nicht photosensibel sind, d. h. in physiologisch in Betracht zu ziehenden Zeiträumen nicht angegriffen werden, mit einem Schlage in hohem Maße lichtempfindlich werden, wenn sie mit den gleichfalls mit den Lebenserscheinungen untrennbar in Verbindung stehenden Mineralstoffen zusammentreffen. „Die von der Natur allen Lebewesen gegebene Kombination von organischem Material und Mineralstofflösungen stellt also eine Reihe lichtempfindlicher Systeme dar. Als katalysierende Mineralstoffe haben sich besonders Eisen- und Uransalze wirksam gezeigt. Bei allen Lichtreaktionen wird die bemerkenswerte Tendenz des Lichtes deutlich, aus allen möglichen indifferenten Stoffen des Organismus Substanzen von höchster chemischer Reaktionsfähigkeit zu erzeugen.“ Neuberg fand, daß Alkohole zu Aldehyden, Säuren zu Aldehyden und Ketonen, Monosaccharide weiter abgebaut, Disaccharide und Polysaccharide hydrolysiert, Glyceride verseift, Phosphorsäure-Ester gespalten, Aminosäuren in Aldehyde verwandelt und gleichzeitig desamidiert werden; in den Benzolring kann eine Hydroxylgruppe eintreten und so ein Phenol entstehen. Das allgemeine Charakteristikum dieser Lichtwirkungen ist Molekülverkleinerung und Bildung von reaktionsfähigen Karbonylverbindungen. Bei der Bestrahlung können auf diese Weise die gesamten Stoffwechselvorgänge einer Zelle verändert werden, denn die abgespaltenen Molekülteile können sich kraft der eigenen chemischen Affinität oder auch wieder durch Lichtkatalyse miteinander und mit anderen Komplexen zu höheren Systemen vereinigen. Bezüglich der Natur des photochemisch wirksamen Lichtanteiles hat man lange an der Vorstellung festgehalten, daß die kurzwelligen blauen und violetten Strahlen die eigentlich chemisch wirksamen seien; man weiß aber heute, daß alle sichtbaren und unsichtbaren Strahlen so wirken können und daß es nur von der Natur des

Stoffes abhängt, für welche Strahlenart er sich empfindlich zeigt, er ist nämlich für jenen Strahlenanteil empfindlich, der absorbiert wird. Da Absorption des Lichtes die wichtigste, ein Apparat zur Umwandlung der photischen Energie in andere Energieformen die nächstwichtige Bedingung des Lichtes für dessen Wirkung als Energielieferant ist, müssen diese beiden Vorgänge in jedem Lichtenergie aufnehmenden und speichernden System vorhanden sein[1]). Anders für die katalytische Wirkung des Lichtes. Hier ist weder eine Absorption in dem Sinne des energetischen Prozesses, noch eine Umwandlung nötig, ebensowenig wie die Energie des das Gewehrschloß abziehenden Fingers „absorbiert" wird. Und doch muß die Lichtenergie auch hier irgendwie in einer uns noch völlig unklaren Weise energetisch in Aktion treten. Eine Umwandlung der Lichtenergie ist aber schon aus dem Grunde untunlich, weil hier bloß gespannte Energieformen anderer Art zum Ablaufen gelangen. Immerhin kann man auch hier direkt zeigen, daß katalytisch als „Reiz" wirkendes Licht von der Pflanzenzelle absorbiert werden muß. Der etiolierte, im Dunkeln erzogene Stengel einer Keimpflanze stellt ein chemisches System dar, nach mehreren Richtungen zur Aufnahme von Energie und zu Lichtauslösungen potentieller Energien bereit. Stellt man ihn ins Licht, so bildet er Chlorophyll, assimiliert, kurz er nimmt Lichtenergie auf. Belichtet man ihn einseitig, so krümmt er sich, chemische und chemisch-physikalische Prozesse werden zur Auslösung gebracht, denn die Krümmung vollzieht sich auch in völliger Dunkelheit, nachdem die einseitige Belichtung kürzere oder längere Zeit (je nach der Lichtintensität) stattgefunden hat. Doch ist hier der Spektralbezirk von Wichtigkeit, indem rotes Licht ebenso wie für die Wachstumsvorgänge auch für heliotropische Reizwirkungen innerhalb gewisser Grenzen wenig wirkt, vom etiolierten Keimling kaum absorbiert wird, und unwirksam durch seine Zellen durchgeht[2]). Nun gibt es Farbstoffe, welche die Zellen vital färben, ein solcher Farbstoff ist Methylenblau und es gelingt, wenn man beispielsweise Avenakeimlinge mit Methylenblau vital gefärbt hat, zu zeigen, daß ein solcher Keimling für Rot heliotropisch empfindlich ist. Der blaue Farbstoff absorbiert das rote Licht und die wichtigste Bedingung für seine Wirksamkeit ist erfüllt. Freilich ist bei solchen Versuchen zu berücksichtigen, daß Methylenblau

[1]) A. Ursprung, Ber. d. d. bot. Ges. **36**, 73, 111 (1918).

[2]) C. Zollikofer, Kon. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Deel **29** (1920).

durch die reduzierende Wirkung der Zellbestandteile sehr bald in die farblose Leukobase verwandelt wird.

Daß den Samen ganz allgemein spaltende Enzyme zukommen, haben Scurti und Parrozani[1]) gezeigt, welche fanden, daß die verschiedensten höhermolekularen Verbindungen durch solche Samen zerlegt werden; die Lichtwirkung wird hier durch die Arbeit der Enzyme ermöglicht, welche mit Mineralstoffen zusammen ein photochemisch-empfindliches System bilden. Auch Samen, welche an sich nicht lichtempfindlich sind, werden nach Simon (a. a. O.) bei Vorbehandlung durch Uran- und Eisensalze zur Keimung angeregt. In allen diesen Fällen ist also das System organischer Komplex-Mineralsubstanzen der die Lichtenergie zur Wirkung bringende Faktor. Wir haben also hier ein deutliches Anzeichen dafür, daß auch bei der katalytischen Lichtwirkung eine Aufnahme der Lichtenergie durch ein bestimmtes System stattfinden muß. Übrigens handelt es sich hier kaum um eine derartige katalytische Lichtwirkung wie wir sie bei den Reizprozessen des Lichtes genannt haben, sondern um eine Energielieferung analog der Beförderung der Eiweißbildung durch das Licht. Das geht schon aus dem Umstande hervor, daß sich die verschiedenen Samen darin sehr verschieden verhalten, denn während in dem einen Fall das Licht zur Erzielung der normalen Keimung nicht nur förderlich, sondern sogar notwendig ist, kann bei anderen die Keimung durch das Licht verzögert oder ganz hintangehalten werden. Hier addieren sich also die Energien aus rein chemischen und photochemischen Prozessen nicht, sondern hemmen einander; ja wie Kinzel fand, genügt bei den dunkelkeimenden Samen von Nigella arvensis eine Belichtung im Keimbett, um auch bei nachfolgender Verdunkelung die Keimung lange zu verzögern; es werden also zweifellos durch das Licht Prozesse in Gang gesetzt, welche mit den normalen Keimungsvorgängen interferieren. Temperatur und Licht sowie einzelne Spektralanteile stehen in einem korrelativen Verhältnis; so wurde die Keimung von Nigella arvensis im Violett bei 20° C am meisten gefördert, bei 14° C aber direkt geschädigt. Bei niedrigen Temperaturen scheint die blaue, bei höheren die rote Hälfte des Spektrums stärker und dauernd zu schädigen, ein

[1]) Scurti und Parrozani, Gazz. chim. ital. **37** (1907) nach Lehmann, l. c.; F. Simon, Bioch. Zschr. **48** (1913); Kinzel, Frost und Licht als beeinflussende Kräfte bei der Samenkeimung, Stuttgart 1913, Gassner, Ber. d. d. bot. Ges. **28** (1910), **29** (1911), Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. **29** (1911).

Keimungsoptimum liegt für alle Temperaturen im Gelb. Bei vielen Beförderungen der Keimung durch das Licht scheint es sich um eine Art Ersatz für den Sauerstoffzutritt zu handeln; daß oxydative Abbauvorgänge bei der Mobilisierung von Reservestoffen neben den hydrolysierenden eine große Rolle spielen, ist sicher und die Entdeckung Gaßners, daß nichtentspelzte Samen von Chloris ciliata fast nur im Lichte zur Keimung zu bringen waren, entspelzte aber ebensowohl im Licht wie im Dunkeln, scheint darauf hinzuweisen, daß bei Verhinderung des Sauerstoffzutrittes durch die Spelzen die Lichtenergie, welche, wie wir ja gehört haben, gerade häufig Oxydationswirkungen vollzieht, die betreffenden Vorgänge ins Werk setzen muß. Deshalb ist auch die Hypothese Kinzels, welcher dem xanthophyllähnlichen Farbstoff bei Nigella sativa eine Rolle als „Attraktionszentrum für wandernde Kohlehydrate" zuschreibt, während die schlechte Entwicklung der Lichtkeime auf der mangelhaften Entstehung dieses Farbstoffes beruhen soll, wohl unzutreffend, sondern es dürfte sich auch hier um Oxydationswirkungen handeln, zumal wir wissen, daß die Gruppe der Xanthophylle überaus sauerstoffavide Farbstoffe darstellt und wahrscheinlich auch beim Atmungsprozeß interveniert.

Die Lichtenergie. Wenden wir uns nun von diesen Lichtwirkungen, welche insofern gewissermaßen den Übergang von den rein katalytischen zu den auf dauernder Energielieferung beruhenden bilden, als hier ein Erfolg nach einer bestimmten Dauer der Bestrahlung sich auch im Dunkeln einstellt, zu den reinen Energielieferungen durch das Licht, so gehören hier alle jene Prozesse herein, welche eine Substanzbildung in der Pflanzenzelle unter dem alleinigen Einflusse des Lichtes bewirken; ebenso wie die Lichtkeimung bildet auch die photochemische Bildung des Anthocyans einen Übergang, denn Anthocyan kann in den meisten Pflanzen auch ohne Lichteinwirkung, rein chemisch im Dunkeln, entstehen, und doch kann man vielfach in der Pflanzenzelle ebenso wie außerhalb derselben die Bildung dieses Farbstoffes durch Lichteinfluß auf ein geeignetes chemisches System aus organischen und mineralischen Komplexen bewirken.

Wir wollen uns zunächst mit der energetischen Bildung von Kohlehydraten aus Kohlendioxyd und Wasser, mit der Kohlensäureassimilation, befassen. Es ist also die für uns nach dieser Richtung wichtigste Eigenschaft der strahlenden Energie, daß sie in chemische Kraft umgewandelt werden kann, und im Zusammenhang damit

eine sehr wichtige Eigenheit der grünen Pflanzen, über einen zweckmäßigen Apparat für diese Umwandlung zu verfügen. In den Prozeß der Kohlensäureassimilation sind wie gesagt nur jene Vorgänge inbegriffen, die durch Licht bewirkt werden müssen, nicht etwa die Verwandlung von Glyzerin, Erythrit, Monosacchariden usw. in Stärke, denn solche Vorgänge vollziehen sich auch im Dunkeln, wenn wir Blätter auf Lösungen der betreffenden Stoffe schwimmen lassen und vollziehen sich naturgemäß auch im nichtgrünen Organ. Es sind aber nicht ausschließlich rein mineralische Substanzen, welche durch Lichtenergie zu höheren Komplexen verwandelt werden, sondern es ist in neuerer Zeit bekannt geworden, daß das hypothetische Zwischenglied des chemischen Assimilationsprozesses, der Formaldehyd, ebenfalls im Lichte (angeblich auch im Dunkeln)[1]), wenn auch nicht zu Stärke, so doch zu reduzierendem Zucker kondensiert wird[2]). Immerhin ist das Endergebnis des Assimilationsprozesses seitens der grünen Zelle als Resultat einer Summe von chemischen Prozessen die Stärke, welche eine Verbrennungswärme von 17,24 kj pro 1 g aufweist, so daß also diese Energiemenge bei ihrer Bildung aufgewendet worden sein mußte.

Man hatte früher die chemischen Lichtwirkungen vornehmlich an solchen Substanzen studiert, deren Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teile des Spektrums gelegen ist, und kam so zu der falschen Anschauung, daß der rote Spektralanteil keine chemischen Wirkungen ausübe. Nun wird aber nach dem Gesetz von Grotthus jeder Stoff nur durch diejenigen Strahlen chemisch verändert, die er zu absorbieren vermag, also in der Regel die komplementär gefärbten Lichtanteile. Es hat also jeder Stoff je nach seinem Absorptionsvermögen eine Gruppe von Strahlen, für die er chemisch empfindlich ist[3]). Für jedes System existiert ein Optimum der Lichtwirkung in einem bestimmten Teile des Spektrums, für die Kohlensäureassimilation sind es die orangeroten Strahlen zwischen B und C. Nach dem vorhin zitierten Grotthusschen Gesetz muß tatsächlich das Chlorophyll die roten und gelben Lichtanteile absorbieren können, und das erklärt die Tatsache, daß die roten Lichtanteile

---

[1]) P. R. Kögel, Bioch. Zschr. **97**, 21 (1919); M. Jacoby, ebenda **101**, 1 (1920).

[2]) V. Grafe, ebenda **32**, 114 (1911).

[3]) Daß durch Licht verschiedener Wellenlängen nicht nur die Gestaltung, sondern auch die Farbe von Pflanzen verändert werden kann, zeigt eine interessante Arbeit von F. Schanz, Ber. d. d. bot. Ges. **34**, 430 (1920).

welche beispielsweise auch für die Wachstumsprozesse mit Dunkelheit identisch sind — Keimlinge etiolieren bekanntlich hinter roten Glocken — im Assimilationswege gerade diejenigen sind, welche ausgewertet werden. Nun zeigt die Assimilationskurve nach Engelmann ein zweites Maximum in Blau, es werden eben die kurzwelligen Strahlen von vornherein verwendet, aber es wäre eigentlich plausibler und würde mit allem, was wir über die zähe festgehaltene Konstanz der Zellvorgänge wissen, übereinstimmen, wenn eine Umwandlung der direkt chemisch nicht wirksamen Lichtanteile im Chlorophyllkorn nicht nur erfolgen könnte, sondern durchaus erfolgen müßte. Allerdings sind gerade in der letzten Zeit extravitale Synthesen durch ultraviolettes Licht bekannt geworden, die mit der Kohlensäureassimilation in Zusammenhang stehen dürften. Pribram und Franke haben nämlich gezeigt, daß durch Bestrahlung reinster Formollösungen durch ultravioletttes Licht Glykolaldehyd entstand und da wir schon früher seit W. Loeb über die Reduktionswirkung des ultravioletten Lichtes auf wässerige Kohlensäure informiert sind, so würde sich danach die Kohlensäureassimilation als ein rein photochemischer, durch ultraviolettes Licht hervorgerufener Vorgang darstellen. Nun ist dem zweifellos nicht so, wir haben es hier sicherlich mit einem durch das Eingreifen des lebenden Protoplasmas nach vieler Richtung hin abgestuften Prozesse zu tun, aber rein photochemisch könnten wir uns tatsächlich auch bezüglich der Ausnutzung des roten Lichtanteiles vorstellen, daß der grüne Chlorophyllfarbstoff das rote Licht absorbiere und in ultraviolettes umwandle, das nun von dem farblosen wässerigen Medium der Zelle chemisch benutzt wird. Allerdings wäre dann die umwandelnde Wirkung des Chlorophylls, welches aus photischer Energie chemische schafft, nicht genügend in den Vordergrund gestellt. Die chemische Ausnutzung des Lichtes erfolgt ferner nicht durch das Chlorophyll als solches, sondern durch den kolloidalen Komplex des farblosen Chloroplasten und des Farbstoffes. Es ist sicherlich ein großer Teil des Prozesses ein biologischer und kein physikalisch-chemischer[1]). Das ist nicht genug gegenüber den Versuchen in den Vordergrund zu stellen, extravital mit Chlorophyllösungen Kohlensäureassimilation

[1]) Nach G. E. Briggs, Proc. R. Soc. London Ser. B **91**, 249 (1919) haben junge Blätter keine photochemische Aktivität, diese beginnt vielmehr erst nach rasch fortschreitender Entwicklung eines inneren Faktors; die photochemische Synthese beruht eben nicht allein auf dem Chlorophyll.

zu bewirken, zumal Täuschungen durch aldehydische Zersetzungsprodukte des äußerst labilen Farbstoffes leicht möglich sind[1].

Die Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes ist eine physikalisch-chemische, wobei die physikalische Wirkungsweise sich als die wesentlichere darstellt. Chemisch wirkt der Chlorophyllfarbstoff hauptsächlich durch labile Bindung der Formaldehydgruppen. Wenn aus Kohlendioxyd und Wasser primär Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff entsteht, so erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd schneller als die Vereinigung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zum Zwischenprodukte der Assimilation, dem Formaldehyd; die stetige Entfernung des Sauerstoffs aus dem System, wie sie sich ja tatsächlich bei der Assimilation vollzieht, ist also für den stetigen Fortgang des Prozesses gleichfalls von Wichtigkeit. Die Umwandlung der Lichtenergie durch das Chlorophyll in chemische Kraft wird als photodynamische Wirkung desselben bezeichnet. Am treffendsten wird die Bedeutung des Chlorophylls durch folgenden Auspruch von Molisch charakterisiert: „Da im Chlorophyllmolekül jeder einfarbige absorptionsfähige Lichtstrahl von welcher Farbe auch immer die nämliche rote Fluoreszenzfarbe zwischen B und C hervorruft und da gerade dieses Licht das assimilatorisch wirksamste ist, so wird das in die grüne Pflanze einstrahlende Licht in außerordentlich ökonomischer Weise ausgenützt und als Vermittler dieser Lichtausnützung müssen Absorption und Fluoreszenz des Chlorophylls hingestellt werden. Das Chlorophyll kann geradezu als eine Fabrik von rotem Licht bezeichnet werden." In der Tat hat sich in den jüngsten Ergebnissen der Assimilationsforschung immer mehr die Bedeutung der Fluoreszenz herausgestellt. Seit längerer Zeit ist schon die starke photodynamische Wirkung fluoreszierender Farbstofflösungen bekannt, wir wissen z. B., daß Licht, welches durch eine fluoreszierende Lösung wie Eosin, Chlorophyll usw. auf Paramaecien einstrahlen gelassen wird, das schnelle Zugrundegehen dieser Organismen bewirkt. Der Chlorophyllfarbstoff zeigt in Lösung intensiv grüne Farbe mit kirschroter Fluoreszenz im auffallenden Lichte. Wenn also in Lösungen des Chlorophyllfarbstoffes die Bedingung für eine photodynamische Wirksamkeit desselben gegeben sind, so ist es eine noch nicht gelöste Frage, ob diese Bedingungen auch für den an

---

[1] J. Jörgensen und F. Kidd, Proc. R. Soc. London Ser. B **89**, 342 (1916).

die plasmatische Grundlage des Chloroplasten gebundenen Farbstoff zutreffen. Nach den Untersuchungen von E. Liebaldt[1]) ist der grüne, fettartige Anteil in kolloidaler Lösung im Stroma, das wahrscheinlich aus eiweißartigen Hydrokolloiden besteht, verteilt, und manche Chromatophoren, wie jene der Orchideen und Florideen sollen praktisch mehr als flüssige Inhaltskörper der Zelle denn als feste Gebilde gelten können; auf alle Fälle ist aber die Fluoreszenz des Blattgrüns mit dem Fluoreszenzmikroskop auch im intakten Chloroplasten nachzuweisen. Chlorophyll wirkt in methylalkoholischer Lösung auf Erythrocyten und Paramaecien ebenso hämolytisch und vernichtend wie die Lösungen irgend eines andern Fluoreszenzfarbstoffes.

Tappeiner machte die Beobachtung, daß Paramaecien durch die stark fluoreszierende Lösung von Akridinchlorhydrat noch in millionenfacher Verdünnung bei Zutritt von gewöhnlichem zerstreutem Tageslicht getötet werden, während diese Konzentration im Dunkeln nicht die geringste Wirkung übte. Alle fluoreszierenden Stoffe zeigen dieselbe Erscheinung für den Bereich derjenigen Strahlen, welche von der Lösung absorbiert werden. Das einmal durch ein Fluoreszenzlichtfilter durchgegangene Licht ist dagegen nicht mehr wirksam, es ist also die in der Lösung des fluoreszierenden Stoffes zurückgebliebene Lichtenergie das wirksame Agens. Diese Tatsache zeigt sich auch bei Chlorophylllösungen, indem Licht, das bereits durch eine Chlorophyllösung durchgegangen war, sich unwirksam erweist, und gleichzeitig wird durch eine einschlägige merkwürdige Beobachtung bestätigt, daß sich auch im Chloroplasten der Farbstoff in flüssiger, fluoreszenzfähiger Form befindet. Wenn man nämlich Licht auf eine Küvette mit Paramaecien fallen läßt, die mit einer Eosinlösung gefüllt ist, die gleichzeitig einige Elodeasprosse enthält, so bleiben die Paramaecien dauernd ungeschädigt, was nur darauf zurückführbar ist, daß die Energie des Fluoreszenzlichtes von dem gleichfalls fluoreszierenden Chlorophyll paralysiert wird. Grüne Organismen werden demnach auch durch Fluoreszenzlicht nicht geschädigt, und diese auf seinen physikalischen Fähigkeiten beruhende Eigenschaft des Chlorophylls wird uns noch wiederholt begegnen; eine ähnliche

[1]) Liebaldt, Bot. Zschr. **5** (1913); E. Küster, Ber. d. d. bot. Ges. **29**, 362 (1911); H. v. Tappeiner, Erg. d. Phys. **8** (1909); Timiriazeff, Compt. rend. **100** (1885).

Resistenz vor den nichtgrünen Lebewesen zeigen grüne Organismen auch gegen ultraviolettes Licht und man könnte diese Eigenschaft geradezu benützen, um Reinkulturen niedriger grüner Organismen wie Fadenalgen, Oscillarien usw. herzustellen, indem man die Präparate mit dem ultravioletten Lichte einer Quarzglaslampe eine empirisch festzustellende Zeit bestrahlt, innerhalb welcher Bakterien wohl zugrunde gehen, die grünen Organismen aber nicht geschädigt werden.

Die Erscheinung, daß Paramaecien und auch die Zellen höherer Tiere durch Fluoreszenzlicht geschädigt werden, hat Tappeiner als photodynamische Sensibilisierung wegen der Ähnlichkeit mit der Sensibilisierung photographischer Platten bezeichnet. Timiriazeff hat zuerst den Chlorophyllfarbstoff als Sensibilisator angesprochen; Sensibilisatoren werden bekanntlich in der photographischen Technik solche Farbstoffe genannt, welche die Platte auch für Rot empfindlich zu machen vermögen. Das Chlorophyll, welches ja die zwischen den Linien B und C des Spektrums gelegenen Lichtstrahlen für die chemische Arbeit der Assimilation auszuwerten vermag, soll also wie ein Sensibilisator wirken und die Transformation kurzwelliger in langwellige, die Assimilation fördernde Strahlen bewirken, wie es bei der photographischen Sensibilisierung ebenso der Fall ist. Trotz der großen Ähnlichkeit zwischen der photodynamischen Wirkung fluoreszierender Substanzen und der Sensibilisation photographischer Platten durch Sensibilisatoren besteht ein großer Unterschied zwischen beiden darin, daß in dem letzteren Falle eine an sich lichtempfindliche Substanz lichtempfindlicher gemacht wird, während im ersteren die strahlende Energie des Lichtes durch die fluoreszierenden Substanzen in eine andere Energieform umgewandelt wird. Jeder fluoreszierende Stoff wird durch diejenige Strahlengattung am stärksten zum Selbstleuchten, welches durch die Fluoreszenz bedingt ist, angeregt, welcher am kräftigsten absorbiert, also farblose Substanzen wie Chininlösung, welche nur die lichtschwachen violetten oder ultravioletten Strahlen absorbiert und eben diesem Umstande ihre Farblosigkeit verdankt, nur durch Strahlen höchster Brechbarkeit. Die grüne Chlorophyllösung wird durch die hochroten Lichtanteile am stärksten erregt, immer also durch jene Strahlengattung, durch deren Absorption die Eigenfärbung bedingt ist. Läßt man Fluoreszenzlicht auf Paramaecien in einer luftdicht verschlossenen Röhre oder in offener Schale, zu der Sauerstoff freien Zutritt hat,

einwirken, so fällt die photodynamische Wirkung in ersterem Falle schwächer aus, was darauf schließen läßt, daß durch Oxydation giftige Substanzen entstehen, die durch das Licht zerstört werden und daß also die photodynamische Wirkung mit einem ähnlichen Vorgange zusammenhängen könnte. Wenn aber eine vorbelichtete Eosinlösung von giftiger Konzentration im Dunkeln im Gegenteil stärker wirkt, so liegt das daran, daß durch die Belichtung freie Säuren, wie Phthalsäure, Oxalsäure usw. entstehen, welche die Giftwirkung verstärken, ohne aber das Wesen dieser photodynamischen Giftwirkung auszumachen, welche vielmehr von der unzersetzten Substanz ausgeht und als katalytischer Vorgang anzusehen ist. Die photodynamische Erscheinung ist also als eine Sensibilisierung aufzufassen mit der Einschränkung, daß es sich dabei nur um eine Beschleunigung der Wirkung des sichtbaren Lichtes bei Sauerstoffanwesenheit handelt, welche mit der Wirkung des ultravioletten Lichtes nicht durchaus gleichgesetzt werden darf. Die Tatsache der photodynamischen Wirksamkeit von Chlorophyllösungen beweist, daß der Sensibilitätsprozeß in Chlorophyll nicht nur als photographische, sondern vor allem als physiologische Sensibilisierung aufzufassen ist, als eine Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie. Tatsächlich wirkt Chlorophyll auch in jenen Strahlenbezirken photodynamisch, in denen die Assimilation erfolgt, nämlich in den roten, welche absorbiert werden. Hausmanns[1]) Untersuchungen haben gezeigt, daß die photodynamische Wirkung von Chlorophyllösungen den energetisch-chemischen Wirkungen des Lichtes im Chloroplasten sehr nahe kommt: hier wie dort haben wir das lichtempfindliche Substrat, Blut, Paramaecien, einerseits, das Chloroplastenstroma anderseits, das Chlorophyll ist in beiden Fällen der Umwandler der Lichtenergie. Zweifellos ist also dieser Vorgang in seinem Wesen und in seiner Wirkung nur teilweise, nämlich nur mit Bezug auf die bewirkte Umwandlung von kurzwelligen in langwellige Strahlen mit der Sensibilisation der photographischen Platte identisch. Hier haben wir eine Bedingung vor uns, durch welche eine Energieumwandlung nach dem zweiten Hauptsatze nicht nur stattfinden kann, sondern stattfinden muß d. h. Licht, welches vom Chlorophyll aufgefangen wird, muß photodynamisch umgewandelt werden. Übrigens ist der Besitz photodynamisch wirksamer Substanzen nicht auf das Pflanzenreich

[1]) W. Hausmann, Jahrb. f. wiss. Bot. **46**, 599 (1909).

beschränkt, sondern auch der tierische Organismus besitzt in der Galle einen Stoff, der die Fähigkeit hat, strahlende Energie in eine andere Energieform umzuwandeln.

Die strahlende Energie stellt keine spezifische Energieart dar, sie hat demnach auch nicht die Eigenschaften einer solchen. insbesondere fehlen die charakteristischen Faktoren der Kapazität und Intensität, sie läßt sich also weder konzentrieren noch isolieren. Mittels eines besonders konstruierten Apparates haben zuerst Draper, später Bunsen und Roscoe das Grundgesetz der photochemischen Wirkung an dem Beispiele der lichtkatalytischen Vereinigung von Chlorknallgas zu Chlorwasserstoff festgestellt, nämlich das Gesetz, daß die Wirkung des Lichtes, bezogen auf die Zeiteinheit, seiner Stärke einfach proportional ist. Der chemische Effekt einer Lichtstrahlung E ist also proportional der Intensität J und der Zeit t. Da nur jener Lichtanteil photochemisch wirksam sein kann, der absorbiert worden ist, so können wir auch sagen, die lichtchemisch veränderte Stoffmenge sei der Lichtenergie proportional, welche von dem lichtempfindlichen System aufgenommen wurde. Bei den katalytisch, z. B. beim Heliotropismus, durch das Licht bewirkten Vorgängen können wir uns vorstellen, daß durch die Bestrahlung ein Katalysator geschaffen wurde, der nun den chemischen Komplex von Prozessen, die bis zur Krümmung der Keimpflanze führen, beschleunigt. Ein Teil der Lichtenergie wird in Wärme umgewandelt, so daß die Absorption des Lichtes durch das lichtempfindliche System bis zur Sättigung nicht augenblicklich erfolgt, sondern eine bestimmte Zeit in Anspruch nimmt. Diese der Aufnahme von Licht stets parallel gehende, teilweise Umwandlung desselben in Wärme erschwert naturgemäß die Beurteilung der reinen Lichtwirkung und auch im Zellgeschehen muß man stets mit der kombinierten Wirkung dieser beiden Energiearten rechnen, die z. B. bei der Lichtkeimung der Samen veranlaßt, daß ein Teil des Lichtes durch Wärme ersetzt werden kann. Eine Parallele zu der Annahme einer bei heliotropischen Vorgängen durch das Licht hervorgerufenen Entstehung eines Katalysators bietet die Beobachtung, daß bei den Versuchen mit Chlorknallgas der eigentlichen Vereinigungsreaktion gewisse Vorgänge vorausgehen, durch welche die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Tatsächlich erfolgt auch die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte nicht momentan, sondern nur sehr schnell, eine Erscheinung, die als photochemische In-

duktion bezeichnet wird. Wir hätten also bei der Reizwirkung des Lichtes eine photochemische Induktion vor uns.

Für die Absorption des Lichtes ist von Bunsen und Roscoe eine zahlenmäßige Relation aufgestellt worden, die durch die Gleichung $E = \frac{1}{d} \cdot \lg \frac{J_0}{J}$ ausgedrückt, wobei J_0 die Intensität des eintretenden, J jene des austretenden Lichtstrahles, d die Dicke der absorbierenden Schicht ausdrückt; ε, der sog. Extinktionskoeffizient, gibt als reziproke Größe die Schichtendicke in Zentimetern an, durch welche das einfallende Licht auf 0,1 seiner ursprünglichen Stärke abgeschwächt wird. Die chemische Wirkung des Lichtes nimmt ferner im umgekehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung von der Lichtquelle ab, bei der Absorption wächst die absorbierte Menge in geometrischer Progression, während die Schichtdicke in arithmetischer Progressión zunimmt.

Auch die sog. stille elektrische Entladung, die durch wechselnde elektrische Spannungen in einem Gasraum ohne Funkenentwicklung bewirkte Spannungsentladung, ist wahrscheinlich durch die hierbei entstehenden photochemisch wirksamen Strahlen ausgezeichnet, wenigstens werden Kohlensäure und Wasser in derselben Weise durch elektrische stille Entladung verändert, zu Formaldehyd, Glykolaldehyd, Zucker verwandelt wie durch ultraviolettes Licht, und da elektrische Spannungen ganz erheblichen Grades zwischen Luft und Wolkenschichten verschiedener Höhe, zwischen Pflanzenorganen verschiedener Höhe bestehen, so mag die direkte elektrische Entladung auch ein in der Natur bei der Assimilation tätiger Faktor sein. Ferner besteht ein Zusammenhang zwischen Licht und elektrischer Energie mit Beziehung zur Photosynthese der grünen Zelle darin, daß möglicherweise im Chloroplasten primär eine Umwandlung von Lichtenergie in Elektrizität erfolgt[1]: so hat Waller[2]) in belichteten Blättern, die durch rotes Licht am stärksten angeregt waren, elektrische Veränderungen feststellen können. Das ist besonders deshalb von Wichtigkeit, weil festgestellt werden kann, daß zwischen zwei mit fluoreszierenden Farbstofflösungen gefüllten Tonzellen, von denen die eine belichtet, die andere verdunkelt wird, bei leitender Verbindung

[1]) H. Putz, Die Reduktion der Kohlensäure im pflanzl. Organismus, Sep.-Abdr. d. Jahresber. d. Kgl. Lyzeums zu Passau 1885/86.

[2]) Waller, Zentralbl. f. Physiol. 1900.

derselben die Etablierung eines elektrischen Stromes konstatiert werden kann.

Es erübrigt uns noch, kurz auf einen lichtchemischen Vorgang zu sprechen zu kommen, der wahrscheinlich in der Zelle eine Rolle spielt, dessen Bedeutung aber noch nicht feststeht, nämlich der Einfluß des Lichtes auf die Vorgänge der Eiweißsynthese. Eine rein photochemische Synthese ist sie jedenfalls nicht, so wie etwa die Assimilation der Kohlensäure, denn der Prozeß vollzieht sich auch im Dunkeln und wird durch das Licht nur beschleunigt[1]); es besteht ferner kein wahrnehmbarer Angriffspunkt für die Wirkung des Lichtes nach der Richtung des Eiweißaufbaues, und schließlich wissen wir heute, daß die Eiweißsynthese in der Zelle keine primäre Reaktion ist, sondern daß erst das durch Kohlensäureassimilation gebildete stickstofffreie Material durch Vereinigung mit Stickoxydverbindungen zu den Komponenten der Eiweißbildung synthetisiert wird und daß diese Synthese eben auch im Dunkeln sich vollzieht, wenn man der Zelle fertiges Kohlehydratmaterial bietet[2]). So ist es naheliegend anzunehmen, daß die durch das Licht bewirkte Beschleunigung des Eiweißaufbaues auf der rascheren Bildung eben des stickstofffreien Materials beruht und daß vielleicht im normalen Verlaufe bereits die Vorstufen desselben mit Stickstoff zusammentreten, wobei es sich dann um einen photochemischen Prozeß handeln mag, während das fertige Kohlehydrat auch im Dunkeln in rein chemischem Prozeß zu dieser Synthese befähigt ist. Der chemische Prozeß der eigentlichen Eiweißsynthese dürfte also kaum ein lichtchemischer Prozeß im eigentlichen Sinne des Wortes sein, er kann sich aber sicherlich auf Kosten von Lichtenergie vollziehen und bezüglich des einen Teiles dieses Vorganges, nämlich der Vorbereitung der Stickstoffverbindungen zur Vereinigung mit den Kohlehydratkomplexen, also bezüglich der Assimilation des Stickstoffs, ist das durch die Ergebnisse von Baudisch[3]) eine durchaus erwägbare Möglichkeit geworden. Inwieweit lichtchemische Prozesse auch bei der Stickstoffassimilation der grünen Pflanzenzelle fakultativ oder obligat wirksam sind, ist

---

[1]) Schimper, Bot. Ztg. **46**, Flora **73** (1890), Godlewski, Bull. acad. de science de Cracovie 1903.

[2]) W. Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges. **15** (1897).

[3]) O. Baudisch, Centralbl. f. Bakt. II **32** (1912), Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1109 (1911) und Klinger, ebenda **49**, 1167 (1916), **50**, 657 (1917), **51**, 783 (1918); s. a. die gegenteiligen Angaben von O. Loew, ebenda **50**, 909 (1917).

schon deshalb nicht leicht zu entscheiden, weil wie gesagt die vorausgegangene Bildung von Kohlehydraten für die Eiweißbildung Bedingung ist und Kohlehydrate von der autotrophen Zelle natürlich nur unter Zuhilfenahme von Lichtenergie zustandegebracht werden können. Im allgemeinen dürfen wir annehmen, daß die Verwandlung der aufgenommenen Stickstoffverbindungen in einer über Nitrit zu Ammoniak gehenden Reduktion besteht[1]), welches dann mit Kohlenstoffketten zu stickstoffhaltigen Substanzen zusammengefügt wird, die endlich Aminosäuren ergeben.

Soweit von den Autoren nur auf Grund von rein chemischen Experimenten die chemischen Möglichkeiten der Nitratassimilation erwogen werden, ist der physiologische Wert der Ergebnisse gering. Einen wesentlichen Fortschritt unserer Erkenntnis von der Nitratassimilation bedeuten erst die Forschungen von O. Warburg[2]), der mit der Grünalge Chlorella vulg. Beijer. arbeitete. Ausgehend von der Tatsache, daß der Assimilationsvorgang der Kohlensäure keine einfache Photolyse derselben vorstellt, sondern eine unter Akzeptorbildung verlaufende kompliziertere Reduktion, mußte auch für andere Stoffe als Kohlensäure eine ähnliche Reduktion zu erwarten sein. Tatsächlich war das bei Verwendung von $^{n}/_{100}$ HNO_3 in $^{n}/_{10}$ Nitratlösung in Abwesenheit von Kohlensäure in erheblichem Maße der Fall, es wurde reichlich Sauerstoff ausgeschieden und in der Flüssigkeit erschien Ammoniak. Im Dunkeln macht nun diese Reduktion der Salpetersäure 50 %, bei Bestrahlung 150 % des Gesamtstoffwechsels aus. Freilich erscheint nach der Menge des abgespaltenen Sauerstoffs die Reduktion keine quantitative, sondern vielleicht reagiert die Salpetersäure mit Zellbestandteilen unter Bildung von CO_2, aus der dann erst die Sauerstoffabspaltung erfolgt. Die Verwendung freier Salpetersäure beschleunigt infolge Vermehrung des schneller in die Zelle eindringenden undissoziierten Anteiles den physiologischen Prozeß.

Im normalen Atmungsvorgang ohne Salpetersäure erscheint für 1 Volumen aufgenommenen Sauerstoff 1 Volumen Kohlensäure: $C + O_2 = CO_2 + 11\,500$ cal. (entsprechend der Verbrennung von

---

[1]) M. Molliard, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **163**, 371 (1916); über die direkte Assimilation des Luftstickstoffs durch die Zelle der grünen Pflanze s. E. Mameli und G. Pollacci, Atti Ist. bot. di Pavia **14**, 159 (1911), Atti R. Ac. d. L. Roma (5) 24, I, 966 (1915).

[2]) O. Warburg, Bioch. Zschr. **100**, 230 (1919), **103**, 188 (1920), Naturwissensch. 8, 594 (1920). Über Bindung freien Stickstoffs durch grüne Zellen siehe B. Wann, Science **51**, 247 (1920).

$^1/_6$ Mol. Glukose). Im Salpetersäuregemisch steigt (im Dunkeln) die Kohlensäuremenge um 50 % (sog. Extrakohlensäure): $HNO_3 + H_2O + 2\,C = 2\,CO_2 + NH_3 + 162000$ cal. (bei diesem inneren Verbrennungsprozeß erscheint also neben Kohlensäure auch noch Ammoniak). Während die Sauerstoffatmung der Algenzelle gegen Blausäure wenig empfindlich ist, wird die obige Reduktion ebenso wie die photochemische Sauerstoffabspaltung aus Kohlensäure schon durch sehr geringe Mengen derselben gehemmt, wohl dadurch, daß Metallkatalysatoren durch die Blausäure in unwirksame Form gebracht werden (auch Baudisch weist auf die katalytische Wirkung von Fe und Mg bei der Nitratreduktion hin). Bei Mangel an freiem Sauerstoff entsteht nicht Ammoniak, sondern die für die Zelle tödliche salpetrige Säure. Im Lichte tritt viel mehr „Extragas" neben Ammoniak auf, aber dieses ist nicht CO_2, sondern Sauerstoff; die zur Reduktion der Salpetersäure erforderlichen 68000 cal. werden durch die absorbierte Strahlung geleistet. Die Reduktion würde im Dunkeln und im Lichte in derselben, nur durch Bestrahlung beschleunigten, Weise verlaufen, aber im Lichte käme die assimilative Zerlegung der Kohlensäure in $C + O$ dazu, wodurch die Kohlensäure aus dem System ausgeschaltet würde. Da Narkotika die Kohlensäureassimilation im Gegensatz zur inneren Verbrennung empfindlich hemmen, ist es begreiflich, daß nicht nur im Dunkeln Kohlensäure als „Extragas" erscheint, sondern auch, und zwar sehr vermehrt, bei Narkose der Zellen.

$$\begin{array}{llll} HNO_3 + H_2O + 2\,C & = NH_3 + 2\,CO_2 & + 162000 \text{ cal.} & \text{(Dunkelprozeß)} \\ + \quad\quad\quad\quad 2\,CO_2 & = 2\,C + 2\,O_2 & - 230000 \text{ cal.} & \text{(Assimilation im Licht)} \\ \hline HNO_3 + H_2O & = NH_3 + 2\,O_2 & - 68000 \text{ cal.} & \text{(Lichtreduktion)} \end{array}$$

Der Kohlensäureassimilation sowohl als der Nitratreduktion dürften dieselben Primärvorgänge zugrunde liegen, im ersteren Falle leistet das Licht Arbeit, während es im letzteren Falle den spontan verlaufenden Prozeß beschleunigt. Die hemmende Wirkung der Blausäure bei der Assimilation beruht darauf, daß sie die Umwandlung der Kohlensäure in ein Produkt hemmt, das seinerseits erst der eigentlichen photochemischen Reduktion in der bestrahlten grünen Zelle unterliegt, nicht aber den Reduktionsprozeß selbst. Wir stellen uns vor, daß durch primäre Einwirkung von CO_2 auf das Chlorophyllmolekül ein photochemisches Primärprodukt entsteht, dessen Bildungsgeschwindigkeit der in der Zeiteinheit absorbierten

Strahlung proportional ist, während seine Konzentrationsverhältnisse dem Massenwirkungsgesetz entsprechen. Nun reagiert dieses Primärprodukt in Sekundärreaktion mit dem Akzeptor, einem in der Zelle durch eine Reaktionskette gebildeten Kohlensäurederivat. Die Akzeptorbildung ist die Folge einer freiwillig verlaufenden Reaktion, die nur bei Bestrahlung infolge fortwährenden Verbrauches der Endprodukte im Sekundärprozeß weiterlaufen kann, während im Dunkeln die Endprodukte sich anhäufen und zu einem endgültigen Gleichgewicht führen müßten. Sowohl die Reaktion der Akzeptorbildung als auch dessen Reaktion mit dem photochemischen Primärprodukt sind Reaktionen an Oberflächen, daher ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen Veränderung des Milieus, etwa durch Komplexbildung seiner metallischen Katalysatoren mit Blausäure. Die Energie für diesen Reduktionsprozeß sowohl als für die nachfolgende Kondensation kann theoretisch sowohl durch Verbrennung von Atmungsmaterial als durch Einstrahlung von Lichtenergie gegeben sein und jedenfalls haben wir es hier mit einem Fall zu tun, in welchem die beiden Energieformen substituierend für einander eintreten können, vielleicht deswegen, weil der energetische Vorgang überhaupt ein komplizierterer ist und zunächst eine Verwandlung der eingehenden Energie in eine gewissermaßen „neutrale“ energetische Form, etwa in elektrische Energie stattfinden muß, bevor die endgültige Umwandlung in chemische Betriebskraft erfolgt. Wir stellen uns diesen Vorgang ähnlich vor, wie nach Abderhaldens[1]) Ergebnissen die stofflich sehr differente Nahrung, die dem Tierkörper zugeführt wird, in diesem zunächst weitgehend verändert werden muß, wiederholt abgebaut und wieder aufgebaut wird, um jeder Zelle ein uniformes Nährmaterial zu bieten, auf das sie eingestellt ist und mit dem allein sie arbeiten kann: Der grünen Pflanzenzelle fließt nun stofflich stets ein gleichmäßiges Nährmaterial zu, das aber gewissermaßen energielos ist und in das die Zelle selbst das aus Sonnenenergie gewonnene (vielleicht auch erst nach diversen energetischen Zwischenstufen) Energiequantum deponiert. Während also die Pflanzenzelle die ihr zufließende Nahrung direkt so verwenden kann, wie sie ihr zukommt, der Außenwelt also viel unmittelbarer gegenüber steht als die Tierzelle, welche die ihr von der Außenwelt zufließende Nahrung erst in zelleigene umsetzen muß, nähert sie sich eben wegen des selbständigen Nahrungs-

[1]) E. Abderhalden, Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier, Berlin 1912.

gewinnes energetisch der Unselbständigkeit der Tierzelle. Für ihre chemischen Umsetzungen kommt die Aufnahme und Verwertung verschiedener Energieformen wie strahlende, chemische, elektrische Energie in Betracht, sie alle gehen schließlich in chemische Energie über, aber es ist auch hier plausibel, die primäre Umwandlung dieser eingehenden Energieformen in eine „neutrale" anzunehmen. Manches spricht dafür, daß diese durch elektrische Energie repräsentiert ist: der Umstand, daß bei Reizprozessen, also nach Einwirkung einer Kraft von außen, als erste Reaktion der Zelle Potentialdifferenzen zu beobachten sind[1]), ferner die Entwicklungserfolge nach Beeinflussung durch den elektrischen Strom[2]) und schließlich die extravitale, leichte Erzielung von Reaktionen, wie sie sich auch in der Pflanzenzelle vollziehen, durch dunkle elektrische Entladung. Das letztere gilt nun auch von der Eiweißbildung. Berthelot sah bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemisch von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak eine Bindung von Stickstoff an die gleichzeitig entstehenden karamelartigen Produkte vor sich gehen. Tompa[3]) beobachtete, daß Samen auf einseitige Oberflächenverletzung elektromotorische Kräfte auslösen, deren Kräfte über 0,005 Volt betrugen; ein solcher, auf Verletzung hin sich ergebender Strom wird von ihm geradezu als Kriterium des Zellebens aufgefaßt und zwar befindet sich der Sitz der elektromotorischen Kräfte des Samens im Embryo und nicht in den keimlosen Kotyledonen. W. Löb hat aus wässeriger Formamidlösung durch elektrische Entladung über das Ammoniumsalz der Oxaminsäure direkt Glykokoll erzeugt und auch Baudisch erhielt nach Bestrahlung von Kohlenoxyd und Kalisalpeter mit ultraviolettem Licht (unter Zufügung von Eisenchlorid als Katalysator) eine Lösung, welche Reaktionen gab, die auf die Gegenwart einer α-Aminosäure hinwiesen. Baudisch nimmt nun an, daß die Nitrosylgruppe NOH der untersalpetrigen Säure in physiologisch-chemischer Hinsicht eine ähnlich wichtige Rolle spielt wie die verwandte Aldehydgruppe, mit der sie eine ebenso große chemische Reaktionsfähigkeit teilt. Nitrate werden ganz unabhängig von der Temperatur durch bloße Einwirkung von Lichtenergie zur Abgabe von Sauerstoff unter Verwandlung in Nitrite veranlaßt, und zwar sind es die blauen, violetten und ultravioletten

[1]) Fitting, Ergebn. d. Physiol. 4 (1905).
[2]) Lemström, Elektrokultur, Berlin 1902.
[3]) Tompa, Beih. z. bot. Centralbl. 12 (1902).

Lichtanteile, welche diese Abspaltung bewirken, gerade jene Strahlen, die auch bei der Nitratassimilation sich als besonders wirksam erwiesen haben. Aber auch salpetrigsaure Salze geben bei weiterer Belichtung Sauerstoff ab und gehen in Nitrosylverbindungen über. Die Stickstoffsäure (untersalpetrige Säure $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\!\!>\!N$) geht äußerst leicht mit Aldehyden Verbindungen ein, wobei Hydroximsäuren entstehen. Fügt man nun den belichteten Nitritlösungen Formaldehyd bei, so treten in der Tat die für Hydroximsäure charakteristischen Farbenreaktionen auf und die Formhydroximsäure läßt sich in Substanz isolieren, wenn man den Formaldehyd durch Methylalkohol ersetzt, wobei dieser durch den naszierenden Sauerstoff zu Formaldehyd oxydiert wird. Nach 60 stündiger Belichtung verschwindet jedoch die Reaktion auf Formhydroximsäure und es ist von Interesse zu bestimmen, in welche Bindungsform der Stickstoff nunmehr übergegangen ist. Die Untersuchung der formaldehydischen und methylalkoholischen Kalinitritlösungen ergab nach Verschwinden der ursprünglichen Reaktionen auf Nitrite und Hydroximsäure, daß ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak und flüchtigen Aminen vorhanden war, die mit Lauge leicht abdestillierten, während ein anderer Teil erst durch stark alkalische Reaktion flüchtig wurde. Unter den ersteren wurde Ammoniak und Methylamin nachgewiesen, aber es scheinen auch Ringschließungen von Stickstoffkomplexen sich vollzogen zu haben, denn auch typische Alkaloid- und Pyrrolreaktionen fielen positiv aus. Auch Stickoxyd ist ein lichtempfindliches Gas, das mit Formaldehyd im Licht Hydroximsäuren ergibt. Die Tatsache, daß alle Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff lichtempfindliche Systeme darstellen, läßt also die Möglichkeit zu, daß ihre Verarbeitung in der Pflanzenzelle durch Lichtenergie erfolgen kann, wie wir ja tatsächlich sahen, daß Lichtenergie und chemische Energie füreinander eintreten können. Es wäre sehr interessant, festzustellen, ob das Energieäquivalent hier dasselbe ist wie außerhalb der Zelle, wie überhaupt, ob die Zelle Energie nach denselben, bekannten und berechenbaren Äquivalentwerten ineinander umzuwandeln vermag wie das außerhalb der Zelle geschieht, mit anderen Worten, ob die Zelle so arbeitet wie eine Maschine. Im übrigen ist extravital auch der in der Pflanzenzelle realisierte zweite Fall der Reduktion von Stickoxyden auf Kosten von Zuckerabbau ohne Lichteinwirkung geprüft worden und es hat sich gezeigt, daß Kalinitrat

auch ohne Licht durch den beim oxydativen Zerfall von Zucker freiwerdenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird. Die belichtete methylalkoholische Kalinitratlösung reagiert stark alkalisch infolge Auftretens von Kalikarbonat durch hydrolytische (sog. alkalische) Spaltung des formhydroximsauren Kali. Das Kalikarbonat ist also ein durch Lichtenergie hervorgerufenes Zerfallsprodukt der Nitrate und Nitrite. In der formaldehydischen Kalinitritlösung wird durch Lichtenergie Sauerstoff abgespalten, das freiwerdende Nitrosylkalium reagiert mit dem Formaldehyd unter Bildung von formhydroximsaurem Kali, das wieder unter Kalikarbonatbildung und Freisetzung von Ammoniak zerfällt. Sieht man Formaldehyd als Zwischenglied bei der Kohlensäureassimilation an, so stellen Nitrat- und Kohlensäurereduktion zwei ineinandergreifende (gekoppelte) Prozesse vor.

Die Zellwand

Die Pflanzenzelle ist in den weitaus meisten Fällen von einer mehr oder weniger starren Hülle umgeben, welche aus anderem Material besteht als der Inhalt der Zelle und man kann es geradezu als ein (natürlich nicht ausnahmsloses) Kennzeichen des pflanzlichen Protoplasmas ansehen, aus sich heraus eine Membran zu bilden, welche als Wandbelag den Zellinhalt umgibt. Wir haben schon davon gesprochen, auf welche Weise aus dem Plasmaemulsoid die Membran kolloidchemisch hervorgehen kann, chemisch muß aber zunächst eine Desamidierung von Protoplasmabestandteilen stattfinden, denn die Kohlehydrate, welche die Zellwand bilden, sind in der Regel, wenigstens bei den Zellen höherer Pflanzen, stickstofffrei, während die Zellwand niederer Organismen, von Pilzen und vielleicht auch der Bakterien aus dem stickstoffhaltigen Polysaccharid Chitin gebildet wird. Es ist in diesem Fall das Vermögen der Desamidierung noch nicht weit genug ausgebildet. Jedenfalls handelt es sich um eine nachfolgende weitreichende Entwässerung des Emulsoids, vielleicht geht erst während dieser die chemische Veränderung vor sich, welche die Entquellung irreversibel macht; die Quellungsfähigkeit der Hülle ist ja dann tatsächlich relativ auf ein Minimum herabgesetzt. Es ist ferner durchaus nicht unmöglich, daß von diesem entquellenden, desamidierten Kohlehydrat unveränderte Protoplasmateilchen eingeschlossen werden, welche der an sich nebst Lipoiden und Eiweißteilchen ein

totes Stoffwechselprodukt darstellenden Membran das Vermögen Lebensvorgänge hervorzurufen verleihen und von Wiesner als Dermatosomen bezeichnet wurden.

Die Beziehungen der Zellwandsubstanz zum Protoplasma, was ihre Entstehung betrifft, gehen auch aus der Tatsache hervor, daß die Bildung von Zellulose von einem Abbau der Eiweißstoffe begleitet ist[1]), wobei stickstoffhaltige Produkte, hauptsächlich Asparagin, entstehen und zwar nimmt Palladin an, daß die Bildung der Zellmembran unter Sauerstoffaufnahme vor sich geht, welche Voraussetzung durch anatomische Beobachtungen bekräftigt wurde. In welcher Weise die Zelle diese Desamidierung vornimmt, ob sie in die amidierte Hexose Chitosamin, die als Spaltungsprodukt des Chitins bekannt ist und den Weg von den Zuckerarten zu den Eiweißkörpern ahnen läßt, direkt statt der Aminogruppe die Hydroxylgruppe einführt und so eine Reaktion erledigt, die der Chemiker schon längst in der Hand hat, wissen wir natürlich nicht, sicherlich aber entstehen die Zellwandkohlehydrate nicht synthetisch beim Assimilationsprozeß, sondern sekundär durch Abbau aus den Kohlehydratgruppen oder durch Desamidierung von Plasmaeiweiß.

Die Zellmembran ist aber keine einheitliche Substanz, sondern besitzt eine komplizierte Zusammensetzung, auf die zuerst E. Schulze[2]) hingewiesen hat; er teilte die Bestandteile der Zellwand in zwei Gruppen ein, in die der Hemicellulosen, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht hydrolysiert werden können und dabei nicht eine Dextrose liefern wie die eigentliche Zellulose, sondern auch andere Monosaccharide nnd ferner in die Gruppe der eigentlichen Zellulose. Die große chemische Inaktivität der letzteren und der Umstand, daß die Zellwände jugendlicher Zellen vielfach noch ganz oder vorwiegend aus Hemicellulosen bestehen, machen es wahrscheinlich, daß der mit Desamidierung einhergehende, etwa oxydative Abbau von Plasmabestandteilen zunächst sehr weit bis zur Schaffung von Polysacchariden führt, die verhältnismäßig wenige Monosereste besitzen[3]), und daß erst sekundär wieder eine Vereinigung zu größeren Komplexen statt-

---

[1]) Hungerbühler, Landw. Vers. stat. **32** (1885); Palladin, Ber. d. d. bot. Ges. **7** (1889); Langstein, Ergebn. d. Phys. **1** (1902).

[2]) E. Schulze, Ber. d. d. chem. Ges. **24** (1891), Zschr. f. physiol. Chem. **14** (1890), **16** (1892), **19** (1894), **61** (1909).

[3]) V. Grafe, Gummisubstanzen, Hemizellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminsubstanzen, in Abderhaldens Biochem. Handlexikon II, Berlin 1911.

findet, die endlich die wenig angreifbare Zellulose liefern[1]). Nun ist weder die Zellwand selbst ein unbewegliches chemisches System, das, einmal gebildet, unverändert bleibt, sondern sie ist vielfachen Veränderungen trotz ihrer chemischen Stabilität ausgesetzt, noch bildet sie andern Zellsubstanzen gegenüber ein durchaus permeables Filter, sondern nimmt, wohl in erster Linie infolge ihres hohen Adsorptionsvermögens für Suspensionen, die von ihrer Oberfläche angezogen werden, für andere Kolloide wie Lipoide, Seifen, Farbstoffe usw., an den Umsetzungen der Zelle lebhaften Anteil und man darf durchaus nicht, wie das häufig geschieht, die Plasmahaut allein für die Permeabilitätsverhältnisse der Zelle in den Vordergrund stellen. Die Umwandlungsfähigkeit der Zellwandschichten bedingt die Verschleimung und Vergummung, also die partielle Rückverwandlung in eine Gallerte, die infolge Wasseranziehung wieder mehr oder weniger zerfließen kann; die große Adsorptionsfähigkeit veranlaßt die Verholzung[2]) und Verkorkung der Membran, also die Ausbildung von Einlagerungen und Auflagerungen von Pentosanen und Hexosanen, von höheren Fettsäuren, veranlaßt ferner die zahlreichen Einlagerungen von mineralischen Substanzen; wir können uns die Zellwand als ein Sieb vorstellen, das größere Schlacken des Stoffwechsels, die vom bewegten Reaktionssystem des Plasmas ausgeworfen werden, abfängt und kraft ihrer Adsorptionsfähigkeit festhält. So sind die Verkalkungen und Verkieselungen, die Einlagerungen von Eisen- und Mangansalzen, wie sie Molisch[3]) beobachtet hat, zu erklären, so die mineralischen Einlagerungen, die sich besonders nach Verwundungen zeigen, wenn also der Stoffwechsel an den betreffenden Stellen mit größerer Lebhaftigkeit stattfindet; so ferner die Einlagerung von Farbstoffen[4]) und von Alkaloiden. Wir haben also in der Membran das vor uns, was für den tierischen Organismus die Niere ist, ein Depositorium für körperfremde, aus dem Organismus auszuscheidende Stoffe. Da aber eine solche Ausscheidung aus dem Pflanzengewebe nicht erfolgt, bleiben die Stoffe an die Membran

---

[1]) Sehr bemerkenswerte Erörterungen über die Bildung der Zellulose und der Verholzung bei H. Wislicenus, Koll. Zschr. **27**, 209 (1920); s. a. K. Heß und W. Wittelsbach, Zschr. f. Elektrochem. 1920, 232.

[2]) H. Wislicenus, Papier-Ztg. **16** (1910), Koll. Zschr. **6**, 17, 87 (1910); J. Klason, Schrift. d. Ver. d. Zellstoff- u. Papierchemie, Heft 2, Berlin 1911.

[3]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien **118**, 1427 (1909). Die Eisenbakterien, Jena 1910; Mikrochemie d. Pflanze, Jena 1913 S. 51.

[4]) M. Möbius, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 256 (1920).

adsorbiert oder vielmehr umgekehrt, weil die Membran eine große Affinität zu zahlreichen Stoffen äußert und da die Pflanzenzellen meist von einer Membran umgeben sind, bleiben viele Exkrete des Stoffwechsels in der Zellwand deponiert[1]). Wenn wir uns vor Augen halten, daß die Zellwand als ein Erzeugnis des Plasmas einen der Spezifität desselben entsprechenden Bau haben muß und daß demnach die Zellwände artverwandter Pflanzen identische oder chemisch-physikalisch sehr ähnliche Zusammensetzung zeigen müssen, wird es uns nicht überraschen, wenn auch ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber Mineralsubstanzen eine artspezifische ist, so

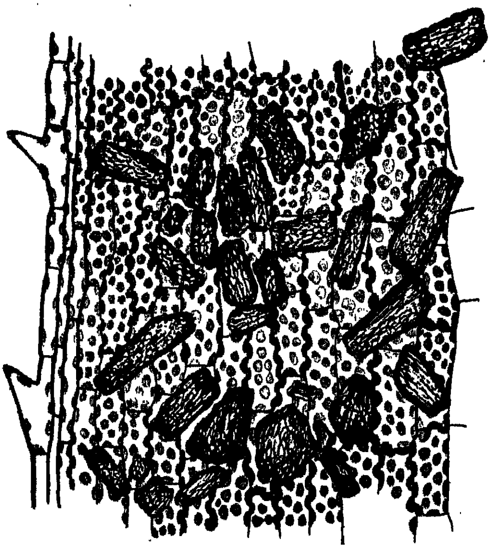


Abb. 5. Auflagerung von $CaCO_3$ bei Elodea in kalkhaltigem Wasser.

daß man die Struktur der Pflanzenaschen nach den höchst interessanten Feststellungen von Molisch zum Nachweis der Artverwandtschaft verwenden kann[2]).

Über die stoffliche Zusammensetzung der Zellwände bei Phanerogamen hat neuestens B. Hansteen Cranner (a. a. O.) äußerst wichtige Untersuchungen angestellt. Wurden Keimpflanzen in reinen Magnesiasalzlösungen gezogen, so zeigten die Wurzeln nach kurzer Zeit Schädigungen und in den Lösungen schwebten weiße Wolken einer Verbindung, welche Pektin- und Lipoid-

[1]) H. Freundlich und A. Poser, Kolloidchem. Beih. 6, 297 (1914).

[2]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 129 (1920).

reaktionen gab. Es traten in den vom Zellinhalt vollkommen befreiten intakten Zellwänden neben Zellulose stets Pektinstoffe und Lipoide auf und zwar solche Lipoide, wie sie auf die Erkrankung in der Magnesialösung hin abgegeben worden waren. Dies war aber nicht nur in den Wurzeln, sondern auch in den Stengeln, Blattstielen usw. der Fall, und da die Eigentümlichkeiten der von den erkrankten Wurzeln abgegebenen Pektinstoffe dieselben waren wie die aus den rein isolierten Zellwänden, so ist es zweifellos, daß sie infolge des Erkrankungsprozesses aus den Zellwänden und nicht aus dem Zellkörper extrahiert worden waren. Die Lipoide der Zellwände bestehen hauptsächlich aus flüssigen und festen Fettsäuren neben kleinen Mengen von nicht näher bestimmten phytosterinartigen Stoffen; die prozentischen Mengen der Fettsäuren schwanken bei den verschiedensten Pflanzen und in deren verschiedensten Organen innerhalb sehr enger Grenzen; die in den Zellwänden gefundenen Gesamtmengen von Lipoiden machen gewöhnlich 3,06—5,52 %, bei Kartoffeln und den Wurzeln der Pferdebohne 10,39 resp. 13,21 % der trockenen Wandsubstanz aus, von welcher Menge 2,37—17,78 % oder 0,24—1,64 % der Wandsubstanz unverseifbar, phytosterinartig sind. Der verseifbare Anteil macht jedenfalls den Hauptanteil aus und besteht aus flüssigen und festen Fettsäuren, welche aber in den Zellwänden wahrscheinlich nicht als Neutralfette vorliegen; auch bezüglich des Korkes wissen wir ja, daß es unzulässig ist, ihn als eigentliches Fett zu betrachten, sondern eher von Kondensations- und Polymerisationsprodukten verschiedener Fettsäuren zu sprechen. Wir können also die Verkorkung, wie sie an Zellulosewänden auftritt, die in unmittelbarer Nachbarschaft verletzter Zellen liegen, als eine pathologisch starke Infiltration der Membran mit Fettsäuren und deren Derivaten auffassen, die Verkorkung der Phellogenzellen, bei deren Eintreten der lebende Zellinhalt meistens abstirbt, als eine besondere Veranlagung einer spezifisch für die Verkorkung strukturierten Membran ansehen, die in besonderer Weise für das Festhalten von Fettsäuren gebaut ist. Die Extrakte der Zellwände in Hansteen Cranners Versuchen erwiesen sich wenigstens leicht löslich in Alkohol, bildeten mit Alkalien leicht Seifen und reagierten sauer, Glyzerin konnte durchgehends nicht nachgewiesen werden, Alkannatinktur gab keine Farbenreaktion. Das alles deutet darauf hin, daß es sich um freie Fettsäuren handelt. Nun zeigte es sich, daß Laurinsäure, deren Konstanten den in der Zellwand gefundenen

Fettsäuren am nächsten stehen, mit Pektinsubstanzen eine eigentümliche kristallinische Verbindung bildet; es ist eine gelblichweiße, feinkörnige, sehr viskose Masse, die in alkalischem Wasser leicht, in saurem und neutralem ganz unlöslich ist und besteht aus kristallinischen Körnern, die sehr leicht zu knetbaren Massen zusammenkleben, aus denen es gelingt, sehr fest zusammenhängende Membranen zu formen. Hansteen Cranner hält es für wahrscheinlich, daß in den Zellwänden nicht die freien Fettsäuren, sondern deren Salze mit Pektinsubstanzen und wahrscheinlich auch mit der Zellulose[1]) Verbindungen adsorptiver Natur eingehen, denn nach Spring sind es besonders Seifen, die mit den verschiedenartigsten Kolloiden solche Verbindungen bilden. Die jugendliche funktionstüchtige wasserhaltige Zellwand ist danach als ein Hydrogelkomplex aufzufassen, dessen feste Phase aus den hydrophilen Kolloiden Zellulose + Pektin + kolloidale Seifen zusammengesetzt ist. Wenn also beispielsweise eine Elektrolytlösung passieren soll, so wird nicht einfach Diffusion eintreten, sondern es werden zunächst Adsorptionen bis zum Gleichgewicht zwischen Wandkolloiden und den gelösten Stoffen sich herausbilden, die in der Zellwand der lebenden Zelle reversibel sein müssen. Auch elektrochemische Verhältnisse können sich neben den chemischen Reaktionen in den Wandkolloiden geltend machen. Seifenlösungen besitzen hohes Leitvermögen und negative Ladung, keinesfalls bilden sie osmotisch inaktive Hydrosole. Nach dieser Richtung besteht ein beachtenswerter Parallelismus zwischen den Adsorptionen in Salzlösungen seitens der Zellwände und der Adsorption seitens des Bodens, wo ja ebenfalls Kolloide als Adsorbens auftreten. Die Zellwände vermögen ebenso wie der Boden Metallverbindungen auch sehr verdünnten Lösungen zu entreißen und festzuhalten, sie besitzen beide ein „Elektivvermögen" und ein fixiertes Metall kann durch ein anderes aus dem adsorbierten Zustand verdrängt werden[2]). Es ist sehr naheliegend, daß auch höhere Pflanzen, wie es von Baumann und Gully für Sphagnen wahrscheinlich gemacht worden ist, welche durch den kolloiden Zustand ihrer Zellwände die Salze des Bodens zu zerlegen und die basischen Anteile aufzunehmen vermögen, in ähnlicher Weise den Bodenlösungen Stoffe entziehen. Baumann und Gully haben aber nicht nur festgestellt,

[1]) Bezüglich der Semipermeabilität der Zellulose s. a. A. Rippel, Ber. d. d. bot. Ges. **36**, 202 (1918).

[2]) H. Devaux, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **162**, 561 (1916).

daß die sog. freien Humussäuren des Torfmoores kolloide Substanzen sind, die Salzlösungen in der Weise zerlegen, daß sie das Kation absorbieren, wodurch das Anion frei wird und den an sich sauren Charakter der „Humussäuren" vortäuscht, sondern daß auch den Sphagnumarten der humussaure Charakter anhaftet, so daß also nicht der Moorboden durch adsorptive Zersetzung erst sauer wird, sondern schon durch das Übergehen von absterbenden Pflanzen in denselben der saure Charakter bewirkt wird, was auch daraus hervorgeht, daß die Sphagnen in ihrem sauren Charakter mit dem des Bodens übereinstimmen[1]). Mit den charakteristischen und dafür maßgebenden kolloiden Membranbestandteilen, nicht nur der Sphagnen, sondern aller Pflanzensubstanz würde der „saure" Charakter eines Bodens bedingt sein; humussauer ist also ein Begriff, der sich nicht auf einen bestimmten Boden, sondern auf jede Zellwand bezieht. Wieler[2]) hat nachgewiesen, daß alle toten oder lebendigen Pflanzenteile, so verschiedenartig sie sonst auch waren, sehr sauer erschienen, wenn sie auch in abgestorbenem Zustande im Boden gelegen hatten und alle chemisch sauren Substanzen längst ausgewaschen sein mußten. Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde deren Fehlen festgestellt, so daß die saure Reaktion auf dem Vorhandensein von Kolloidsubstanzen beruhen mußte, die an sich keine Leitfähigkeit besitzen, nicht auf dem von Säuren oder sauren Salzen; die hier wirksamen Kolloide sind teils in Wasser löslich (Seifen), teils unlöslich (Lipoide), bei der Buche überwiegen die ersteren, bei Fichtennadeln die letzteren. Auch Wieler weist ebenso wie Hansteen Cranner darauf hin, daß in sauren Böden nicht der saure Charakter an sich, sondern der Mangel an Nährstoffen für die Erkrankung maßgebend ist, und daß in sauren Böden das Pflanzenwachstum durch Zufuhr von Kalk ermöglicht wird. Unter Bezugnahme auf eine Theorie von Michaelis und auf die von den Kolloiden bekannte elektrische Kraftäußerung stellt Baumann

[1]) Dagegen Sven Odén, Ber. d. d. bot. Ges. **34**, 648 (1916); diesem Forscher verdanken wir den Nachweis, daß im Humus große Mengen schwerlöslicher organischer Säuren vorhanden sind, daß also nicht nur die aus Adsorptionsverhältnissen hervorgegangenen H-Ionen wirksam sind. Besonders die Mitteilungen in den Int. Mitteil. f. Bodenkunde über Humifizierung, Azidität der Humusböden, die Bedeutung der Kalkung (1920), sowie die Studien f. phys. chem. Biol. **3**, 71, 82 (1917) beanspruchen unser volles Interesse.

[2]) Wieler, Ber. d. d. bot. Ges. **30**, 399 (1912).

folgende Hypothese über die Aufnahme mineralischer Nährstoffe auf: „Die gequollene Zellhaut ist negativ elektrisch, sie zieht hierdurch die Kationen der dissoziierten Salzlösunngen an und verwandelt sie in Hydrate, die sich durch Diffusion in die Zellhaut begeben und von da an die Orte des Verbrauches geleitet werden. Gleichzeitig müssen Reduktionswirkungen eintreten, die von dem Wasserstoff dieser Elektrolyten herrühren. Nach Sättigung mit Basen oder durch H-Ionen findet eine elektrische Umladung der Zellhaut statt, die es ermöglicht, daß Säuren diffundieren können. Durch die Umladung wird also die Nährstoffaufnahme selbsttätig reguliert." Interessant ist auch die Beobachtung von Wieler, daß die Wurzeln von Vicia Faba unter Einstellung des Längenwachstums sich rot färbten, als in das Kulturgefäß etwas frisch gefälltes Kupferkarbonat geschüttet wurde. Nachdem das blaue Kupferkarbonat in grünes Bikarbonat übergegangen war, wuchsen die Wurzeln weiter, ohne sich zu färben; augenscheinlich handelt es sich dabei um eine durch die Zellhaut bewirkte Reduktionserscheinung; dahin gehört auch die Beobachtung von Sachs, nach welcher sich an den Wurzeln, die in Permanganatlösung eingetaucht werden, Braunstein niederschlägt, und die Raciborski sicher mit Unrecht mit dem Vorhandensein von Reduktasen im Wnrzelhals in Verbindung bringt. Dieselbe Erscheinung ist auch beim Eintauchen von Nadelholzzellulose in Permanganatlösung zu beobachten. Alle diese Wirkungen sind eine Funktion der Zellwand und speziell deren Lipoide; daß Lipoide in der Zellwand lokalisiert sind, beweist die Wahrnehmung Devaux', daß normale Wurzelzellen in lebendem und totem Zustande für Öle durchaus permeabel sind, daß diese Permeabilität jedoch verloren geht, nachdem die Zellwände mit Fettlösungsmitteln behandelt worden waren. In höchst interessanter Weise hat Hansteen Cranner aus der ganz reinen Zellwandmasse aus den lebenden Markzellen der Blattstiele der weißen Rübe künstliche Membranen hergestellt und sie auf ihre wasseraufnehmende und -abgebende Kraft untersucht. Ich möchte die Beschreibung Hansteen Cranners wegen ihrer prinzipiellen Wichtigkeit hier wörtlich anführen: „Von der ganz reinen Zellwandmasse wurde eine gewisse Menge in kaltem Leitungswasser fein und gleichmäßig verteilt und dann ein mittels einer Libelle wagerecht gestelltes, 12 cm weites und 5 cm tiefes Porzellansieb, dessen flachen Boden ein Fließpapier bedeckte, mit dieser Mischung gefüllt. Wenn das Wasser unter stetigem Umrühren, um die Substanz-

masse stets gleichmäßig suspendiert zu halten, ganz abgeflossen war, wurde das Fließpapier mit der jetzt eine gleichmäßig dünne Schicht bildenden Substanzmasse vorsichtig aus dem Sieb herausgenommen und dann zwischen trockenen Fließpapieren in der Presse unter einem passenden Druck getrocknet. Dabei formte sich die Schichtmasse als eine von dem Fließpapier leicht abzuhebende Membran mit folgenden Eigenschaften: Sie war gelblich-weiß, durchsichtig und sehr biegsam, nicht spröde; makro- und mikroskopiseh zeigte sie eine überall sehr gleichmäßige und kontinuierliche feinfaserige Struktur, und in trockenem und in gequollenem Zustande hatte sie eine mindestens ebenso große Kohärenz und Festigkeit wie gewöhnliches, gleich dickes, trockenes bezw. gequollenes Papier.“ Diese Zellmembranen nahmen aus Lösungen von Kali- und Kalksalzen Mengen der betreffenden Metalle auf, die 3,94 bezw. 2,86 % der Membrantrockensubstanz entsprachen und so fest adsorbiert waren, daß sie nicht ausgewaschen werden konnten, während bei den Kontrollmembranen aus Pergament eine solche Aufnahme nicht stattgefunden hatte. Wurden lipoidfreie Membranen benutzt, so zeigten sich diese gegenüber den lipoidhaltigen sehr spröde und nicht biegsam, sie quollen abnorm stark in Salzlösungen auf und wurden dabei sehr weich, eine Erscheinung, welche die lipoidhaltigen Membranen nie zeigen, so daß der Lipoidgehalt eine Bedeutung für die Festigkeit und Plastizität der jugendlichen Zellwand zu haben scheint. Die lipoidhaltigen Zellmembranen nehmen aus Lösungen viel weniger Wasser auf, wenn sie von Erdalkali- als wenn sie von Alkali-Ionen beeinflußt werden und geben wieder am meisten Wasser ab, wenn sie vorher mit Kalzium-Ionen in Berührung gewesen waren. Die Pergamentpapiermembranen werden durch die bezüglichen Verhältnisse ihrer Umgebung keineswegs derart beeinflußt, so daß also die ganz durchlässigen Pergamentmembranen bezüglich ihres Verhaltens zu Wasser und Salzen in keiner Weise mit den lebenden Zellwänden zu vergleichen sind. Daß bei den stofflichen Wechselwirkungen lebender Zellen mit der Umgebung Adsorptionen in den Zellwänden eine besondere Rolle spielen ist zweifellos, und eine Reihe von Erscheinungen wie die schädliche Wirkung isolierter Nährsalze, die günstigen Einflüsse physiologischer Mischungen, die Erscheinung der Kalkfeindlichkeit und das Vortäuschen einer Wurzelausscheidung läßt sich auf diese Weise verstehen. So wissen wir,

daß mehrwertige Ionen leichter adsorbiert werden als einwertige, und die Adsorption des einwertigen Ions aus Mischungen mit mehrwertigen wird um so schwerer sich vollziehen, je leichter das mehrwertige adsorbiert wird, so daß etwa in einem Boden, der neben viel Kalk relativ wenig Kali enthält, die Kaliaufnahme stark zurückgedrängt ist. Die Verbindung der Kolloide der Zellwand mit gewissen Salzionen bewirkt erst die für die Funktion der Zellwand wichtige Konsistenz, und in reinen Lösungen von Magnesia- oder Alkalisalzen lösen sich die jungen Wurzelzellwände unter Schleimbildung auf, während sie in Lösungen, welche diese Salze neben Kalksalzen in bestimmtem Mengenverhältnis enthalten, ihre normale Konsistenz und Entwicklung behalten (Abb. 6). Dieses Mengenverhältnis wird sich je nach den die Wurzelwand zusammensetzenden Kolloiden verschieden gestalten, es wird demnach je nach der Pflanzenart verschieden sein, und tatsächlich wissen wir durch O. Loew, daß das Verhältnis von Kalk zu Magnesia, welches für das normale Gedeihen der Pflanzen von Wichtigkeit ist, der „Kalkfaktor", je nach der Pflanzenart wechselt. Die Erscheinungen der Vergiftung durch alleinige Darreichung der Salze ein- oder zweiwertiger Metalle und die Entgiftung durch Zugabe des betreffenden anderen Salzes dürfte auf Adsorptionserscheinungen beruhen und hat ja bekanntlich seine Analogie in den J. Loebschen Versuchen mit Muskeln, die in bloße Alkalilösungen eingelegt, fortgesetzt zucken und erst zur Ruhe gelangen, wenn eine Spur Erdalkalilösung zugefügt wird und umgekehrt. Hier handelt es sich um die Beeinflussung einer Reizbewegung, und es wäre sicherlich aussichtsreich, auch Reizbewegungen der Pflanzen unter diesem Gesichtspunkte zu studieren, d. h. die Reizbarkeit der Organe zu untersuchen, nachdem man sie in Lösungen der ge-

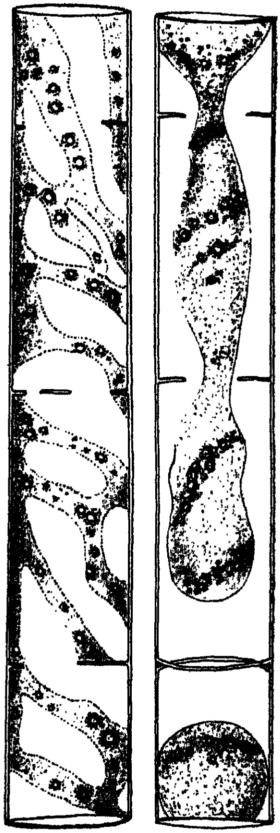


Abb. 6. Unvollkommene Wandbildung bei Spirogyra durch Kalkentzug.

nannten Elektrolyten oder in Lösungen von Nichtleitern eingelegt hat. Die Zellwände der lebenden Zellen bestehen also aus einem netzartigen Gerüst von Wandkohlehydraten, in das die Lipoide der plasmatischen Grenzschicht innig eingelagert sind; einige derselben sind wasserlöslich, was für die Wasseraufnahme der Zelle bedeutungsvoll ist, während viele die Fähigkeit des adsorptiven Festhaltens von Zucker und Aschenbestandteilen zeigen, die dann leicht wieder abgespalten werden[1]).

Bei jeder Zellmembran handelt es sich um ein System von festem Kolloid mit einer Flüssigkeit, bei bestimmter Temperatur und bei bestimmten Bedingungen löst sich Flüssigkeit in der Membran, eventuell auch Spuren von Membrankolloid in der Flüssigkeit, Entstehung und Funktion der Membran sind jedoch durch eine komplizierte Vergangenheit charakterisiert, die weiter wirkt und vielfach Erscheinungen hervorruft, die aus der chemischen Beschaffenheit der Membran nicht ohne weiteres zu verstehen sind, wenn z. B. Korkschichten Lösungen passieren lassen usw. Eine sehr merkwürdige Eigenschaft der Membran besteht darin, daß die Diffusion ungleicher Lösungen nur bis zu einem bestimmten Grade erfolgt, der vom Gleichgewicht entfernt ist, die Membran hat das Vermögen, einem bestimmten Diffusions- und Filtrationsdruck das Gleichgewicht zu halten, einem bestimmten osmotischen Druck einen Widerstand entgegenzustellen, was als eine Art Ventilwirkung zum Ausdruck kommt. Bei allen Diffusionsvorgängen treten ferner elektrische Erscheinungen auf[2]), indem die Membran gegenüber jeder die Membran berührenden Flüssigkeit eine bestimmte elektrische Ladung annimmt. Weitere elektrische Potentiale werden durch gelöste Stoffe und Kolloide hervorgerufen, besonders dadurch, daß in der Membran die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen eine andere ist als in den Flüssigkeiten. Das hat zur Folge, daß elektrische Ströme von außen diese durch Diffusion hervorgerufenen Potentialdifferenzen zu beiden Seiten der Membran sehr wesentlich beeinflussen und dadurch auch den Gesamttransport, den kolloiden Zustand der Membran selbst und

---

[1]) Keinesfalls könnte man der Anschauung Czapeks beipflichten (Jahrb. f. wiss. Bot. **56**, 96 [1915]), nach welcher den Zellhautgelen keine für den Stoffwechsel wichtigen adsorptiven Funktionen zukämen und durch sie gelöste Stoffe vielmehr wahllos dem Zellplasma zugeführt würden, s. a. Hansteen Cranner, Ber. d. d. bot. Ges. **47**, 380 (1919).

[2]) P. Girard, Compt. Rend. **151** (1910), T. Hamburger, Zschr. f. physik. Chem. 1918, H. Freundlich, Kolloidzschr. **18**, 1916.

des Protoplasmas in Mitleidenschaft ziehen. Solche Membranströme hat namentlich H. Freundlich[1]) für die Erklärung der Wasserbewegung in der Zelle herangezogen und ihre Entstehung aus der teilweisen Permeabilität der Membranen für die Ionen der Salzlösungen und aus der chemischen Reaktionsfähigkeit von Ionen zu beiden Seiten der Membran gefolgert. Sicherlich spielen auch die Membranhydrolysen nach F. G. Donnan eine Rolle, in welchen durch die Membranpotentiale von Elektrolyten, deren eines Ion ein Kolloid ist, auch die Salze starker Säuren und Basen vollkommen hydrolytisch gespalten werden können, wenn das eine Ion von der

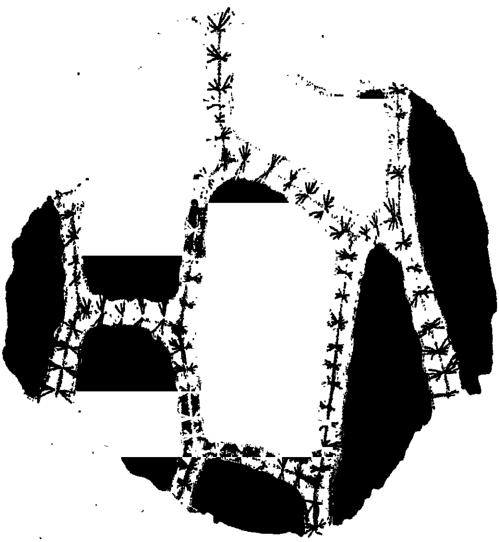


Abb. 7. Epidermis der Zwiebelschuppe bei Allium Cepa.
Der Kalk in der Mittellamelle lokalisiert und in Form von Gipsnadeln nachgewiesen.

Membran zurückgehalten wird, so daß aus einem neutralen Salz eine Säure oder Base werden kann; ebenso läßt sich die einseitige Diffusibilität für bestimmte Salze und die Salzverteilung in den Zellen überhaupt verstehen. Indessen werden diese Momente besonders für die Durchlässigkeitsverhältnisse des Plasmas selbst

---

[1]) H. Freundlich, Koll.-Zschr. 18, 11 (1916). A. Nathansohn, Koll.-chem. Beih. 11, 261 (1919). J. Bernstein, Elektrobiologie, Braunschweig 1912. In einer sehr interessanten Arbeit beschäftigt sich auch Rose Stoppel, Zschr. f. Bot. 12, 529 (1920) mit dem Problem. F. G. Donnan, Zschr. f. Elektrochem. 17, 572 (1911).

in Betracht kommen. Eine Reihe schwerlöslicher kristalloider Salze fällt im Kolloidmilieu auch kolloidal aus, so daß für die Entstehung sekundärer Imprägnationsmembranen in bereits bestehenden eine große Reihe von Möglichkeiten vorliegt, insbesondere Verkieselung und Verkalkung (Abb. 7) fallen unter diesen Gesichtspunkt. Auf alle Fälle wäre es, selbst wenn man nicht Einschlüsse von Plasmateilchen, von Dermatosomen in der Zellwand annimmt, falsch, die Zellwand als etwas chemisch Abgeschlossenes, gewissermaßen als fertiges Ausscheidungsprodukt anzusehen, vielmehr steht die Membran den Zellstoffen gegenüber durchaus nicht nur in einem passiven Diffusionsverhältnis, sondern in chemischen Austauschbeziehungen, sie kann sich nicht nur biologisch durch Aufnahme der verschiedensten Einlagerungen wie Mineralstoffe, Farbstoffe usw. verändern, sondern auch chemisch weitgehend umwandeln. Sehr wesentlich ist die Beeinflussung der Membrandurchlässigkeit durch die Gegenwart bestimmter Stoffe, welche bewirken, daß Substanzen durchgelassen werden, denen sonst der Eintritt versagt ist; so schafft Alkohol auf der Außenseite einer Membran die Beschleunigung des Durchtrittes von arabischem Gummi, ebenso bewirkt Durchtritt von Zucker ein gleichzeitiges Mitgehen von Gummi. Solche Verhältnisse spielen sicher für die physiologische Permeabilität gewisser Stoffe eine große Rolle[1]) und sind gewissermaßen ein Seitenstück zur schützenden Wirkung eines Kolloids durch ein anderes. Ferner ist die gestaltgebende Tendenz des Membrankolloids von Wichtigkeit: Die membranbildenden Kolloide haben eine Tendenz, sich in bestimmter Weise zu gestalten und drängen so das präexistente Kolloid in eine andere Form, die dann weitgehende Stabilität besitzt; wenn eine Gelatineschicht gefriert, so bleiben, wie Molisch gezeigt hat, nach dem Auftauen die Eisblumenfiguren stehen und können fixiert und gefärbt werden. Elektrisch entgegengesetzt geladene Kolloide schlagen sich in den Membranen nieder, soweit bis die ganze Membranmasse durch die Kolloidadsorption die entgegengesetzt elektrische Ladung bekommen hat, dagegen gehen elektrisch gleichgeladene Kolloide durch Membranen durch. „Die Struktur“, speziell der festen kolloiden Schichten, beherrscht den zeitlichen Ablauf des Substanzaustausches und damit auch den Verlauf aller Kraftwirkungen; daher erzeugen dieselben Energien je nach der Eigenschaft der Membranen nach einer bestimmten Zeit ein verschiedenes Endresultat, je nachdem

[1]) S. a. K. Stern, Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 334 (1919).

die Ausgleichsvorgänge durch verschieden geartete Membranen gehemmt oder geleitet werden. Die charakteristische Kombination und der Zustand eines gegebenen Zeitpunktes in komplizierten Systemen ist also die Funktion struktureller Eigentümlichkeiten kolloider Substanzen, die ihrerseits die speziell für die Biologie äußerst wichtigen Eigentümlichkeiten haben, einerseits veränderlich, andererseits mit bestimmten Elastizitätsfunktionen begabt zu sein, die eine Rückkehr zu einem früheren Zustand in vielen Fällen intendieren. Je fester, konzentrierter die kolloide Masse ist, um so mehr ist diese Eigenschaft vorhanden[1].

Von den Veränderungen, welche die Zellwand, welche aus Zellulose und Hemizellulosen zusammengesetzt ist, erfährt, interessiert uns nebst der mehrfach erwähnten Verkieselung zunächst die Verholzung. Man dachte ursprünglich an bestimmte Einlagerungen, „Inkrustationen“, der Zellulose jugendlicher Zellwände durch Stoffe, welche bewirken, daß die gewöhnlichen Farbenreaktionen auf Zellulose mit Chlorzink-Jod oder Jod-Schwefelsäure nicht eintreten und vermutete auch chemische Verbindungen der Zellwandzellulose mit diesen Inkrusten; die kolloid auf der Zellwand abgelagerten Pentosane, Pektine usw. verhindern jedoch die Zellulosereaktion durchaus nicht immer, sondern junge Holzelemente und selbst ältere können die genannte Reaktion hier und da noch liefern. Die größte Wichtigkeit in bezug auf die Vorgänge, welche sich in der Zellwand abspielen, besitzt das Problem der Holzbildung. Es wurde schon gesagt, daß die jugendliche Zellwand höherer Pflanzen die gewöhnlichen Zellulosereaktionen noch glatt liefert, während diese später nicht mehr eintreten und zwar infolge Einlagerung der inkrustierenden Substanzen in das ursprüngliche Zellulosenetz. Den oder die Stoffe, welche diese „Verholzung“ bedingen, hat F. Schultze Lignin genannt, die Verholzung ist physikalisch dadurch gekennzeichnet, daß die Elastizität der Faser abnimmt und ihre absolute Festigkeit sich erhöht, chemisch dadurch, daß der Kohlenstoffgehalt von ursprünglich ca. 44,5 % auf 50 % ansteigt, wobei der Wasserstoffgehalt gleichzeitig unverändert bleibt; ferner unterscheidet sich das Holz von der Zellulose dadurch, daß es sich in Kupferoxydammoniak nicht mehr auflöst, aber diese Eigenschaft sowie die Reaktionsfähigkeit gegen die ge-

---

[1]) H. Zangger, Über Membranen und Membranfunktionen, Ergebn. d. Physiol. 7 (1908). Über die Zellwandkohlehydrate der Meeresalgen s. H. Kylin, Zschr. f. physiol. Chem. 83 (1913), 94 (1915).

wöhnlichen Zellulosereagentien kann wiederhergestellt werden, wenn man die Ligninsubstanzen durch starke Oxydationsmittel oder durch Behandlung mit Alkalien unter Druck fortschafft. Die Einwanderung von inkrustierenden Substanzen in die Zellulose muß sehr bedeutend sein, denn wir wissen, daß das Holz zu ungefähr gleichen Teilen aus Zellulose und Lignin besteht. Weiter ist die Verholzung durch das Auftreten gewisser, der zyklischen Reihe angehöriger Substanzen gekennzeichnet, welche bestimmte sehr prägnante Farbenreaktionen liefern, unter denen die von Wiesner gefundene violettrote Färbung mit Phloroglucin und Salzsäure und Goldgelbfärbung mit Anilinsalzen am auffälligsten und für die mikroskopische Technik am verwendbarsten bis heute den ersten Rang unter den zahllosen in der Folge augefundenen „Holzreaktionen" einnehmen. Aller Wahrscheinlichkeit nach stammen diese zyklischen Substanzen aus der Zellulose, die übrigens nur in Spuren vorhanden sind und von Wiesner als „Leitsubstanzen" bezeichnet werden, da sie resp. ihre Farbenreaktionen unser wichtigstes Kriterium für die Verholzung darstellen; eine solche Bezeichnung ist sehr zweckmäßig, denn der Botaniker unterscheidet häufig nicht scharf genug zwischen dem Lignin als solchem, welches ja 50 % des Holzes ausmacht und jenen Leitsubstanzen, welche nur in Spuren vorhanden sind, für ihn aber eben wegen der leichten Erkennbarkeit die Verholzung repräsentieren. Während man früher die Verholzung als durch Einwanderung kolloider Substanzen und Molekularkomplexbildung zustandekommend ansah, eine Anschauung, welche wieder mit den modernsten Erfahrungen übereinstimmt, wollte man, namentlich seit J. Sachs, die Verholzung als einen Umwandlungsprozeß der Zellulose angesehen wissen. Nun ist wohl beides zutreffend, wenn auch den quantitativen Hauptanteil an der Verholzung die Inkrustation und einen sehr zurücktretenden, aber für den Nachweis höchst wichtigen die Umwandlung besitzt. Diese Umwandlung führt, wie wir das so häufig bei Stauungen finden, zu Ringschließungen, welche vielleicht den Weg über Hexamethylenderivate und Gerbstoffe nehmen. Überhaupt dürften Gerbstoffe resp. Depside an der Holzbildung beteiligt sein und speziell mit den Leitsubstanzen vom Protokatechutypus wie dem Vanillin, ferner mit dem Brenzkatechin in Beziehung stehen. Daß aber direkte Veränderung der Zellulose selbst eine Rolle spielt, darauf deutet das relativ reichliche Auftreten von Furanderivaten wie Methyl-

furol und Furfuralkohol unter den Leitsubstanzen[1]). Jedenfalls sind zyklische Aldehyde die Ursache der sog. Fichtenspanreaktion und solche Substanzen, welche auf Fichtenholz reagieren, geben mit den verschiedensten Aldehyden bei Gegenwart von Salzsäure als Kondensationsmittel farbige Reaktionen. Mischt man einen Tropfen Furfuralkohol mit Benzaldehyd, Salizylaldehyd, Vanillin usw. und fügt einen Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so bildet sich sofort eine verschieden nuancierte grüne Färbung, je nach der Natur des angewendeten Aldehyds. Auch aliphatische Aldehyde reagieren derartig und auch mit der Holzsubstanz selbst, welche sich beispielsweise mit Isobutyraldehyd oder Valeraldehyd schön blau, aber auch grün oder rosa färbt, was wohl mit dem Vorhandensein verschiedener unter Färbung kondensabler Substanzen im Holz zusammenhängen dürfte. Nur das Furfurol und das Methylfurfurol gibt unter den erwähnten Umständen keine Grünfärbung, sondern tiefviolette Färbungen. Versetzt man Methylfurol mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt keine Reaktion ein, fügt man aber eine Spur Furfuralkohol zu, so entstehen tief-blauviolette Färbungen, wie sie bei Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure, bei manchen Hölzern wie jenen der Prunoideen auch mit Salzsäure allein, entstehen. Ich habe als Leitsubstanzen ein Gemenge von Vanillin, Methylfurol und Brenzkatechin gefunden, die an sich wohl noch nicht die typische Nuance der Holzreaktion geben, wohl aber, wenn eine Spur Furfuralkohol zugegen ist. Diese Umwandlungssubstanzen der Zellulose bleiben an das aus dem kolloiden Holzsaft ausgefällte Medium der Holzsubstanz adsorptiv angeschlossen und sind natürlich dadurch überaus fein verteilt, so daß jedes winzige Holzsplitterchen die Reaktion intensiv zu liefern vermag. Nach Klason kommt im Lignin der Glucidrest vor, in welchen die ungesättigte Seitenkette des Koniferylalkohols umgelagert gedacht werden kann; es würde also danach dem Coniferin eine Rolle bei der Bildung der Leitsubstanzen zukommen, doch ist die Ubiquität des Koniferins im Holz keineswegs nachgewiesen. Die Beziehungen der farbgebenden Substanzen des Holzes zu den Gerbstoffen ergibt sich auch aus ihren Beziehungen zum Anthocyan, welches als Gerbstoffderivat aufzufassen ist. Wenn man Fichtenholz mit Salz-

[1]) V. Grafe, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **113** (1904); Fenton u. Gostling, Journ. of chem. Soc. 1899, 423, 1901, 811; K. Fromherz, Über die Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Lignozellulose, Dissertation Straßburg 1906. Hier auch Literatur und Bestätigung meiner diesbezüglichen Befunde.

säure befeuchtet, so bleibt es farblos, allenfalls färbt es sich gelb, das Holz der Prunoideen aber färbt sich dabei intensiv purpurrot, hernach mit Lauge befeuchtet gelbgrün wie bei der Anthocyanreaktion. Da von Bestandteilen der Holzsubstanz allenfalls Vanillin mit Phloroglucin und Salzsäure rotviolette Reaktion gibt, könnte man annehmen, daß im Prunoideenholz neben Vanillin noch Phloroglucin zugegen sei. Aber Vanillin und Phloroglucin werden durch Salzsäure zu Pigmenten kondensiert, die sich mit Alkalien nicht blaugrün, sondern lichtgelb umfärben. Wahrscheinlich spielt auch hier der Furfuralkohol eine Rolle; wenn man eisengrünende Gerbstoffe mit Formaldehyd und Lauge erhitzt, erhält man „künstliche“ Anthocyane, d. h. Farbstoffe, die mit Säuren rot, durch nachfolgende Behandlung mit Laugen wieder blaugrün werden: es sind ähnliche Kondensationen hervorgerufen worden wie bei Anstellen der Holzreaktion, in beiden Fällen ist wahrscheinlich der zyklische Kern und die chromogene Gruppe dieselbe, und die Holzreaktion bedeutet also die synthetische Darstellung eines künstlichen Anthocyans durch Kondensation des Phloroglucins oder dergleichen mit Aldehyden der Holzsubstanz. Die Tatsache, daß die geringsten Holzsplitter die Reaktion ebenso intensiv geben wie ein Holzbrettchen, läßt darauf schließen, daß es sich um eine sehr homogene adsorptive Verteilung der betreffenden Substanzen im ganzen Bereich der verholzten Faser handelt, daß also in einer solchen Faser ihrer ganzen Ausdehnung nach sich chemische Veränderungen vollzogen haben, die zur Bildung von Leitsubstanzen führen und die in der Holzfaser gespeichert bleiben. Es ist eine noch offene Frage, ob es sich dabei um, etwa in Esterform vollzogene, Verbindungen derselben mit der Zellulose handelt oder ob sie frei vorliegen, so daß die Salzsäure in dem einen Fall primär die Verseifung, im zweiten bloß die Kondensation mit dem Aldehyd des Reagens zu bewirken hätte. Klason neigt auf Grund seiner Versuche der Anschauung zu, daß das mittels Wasser aus dem Holz herausgelöste Lignin außer aus Holzgummi zum Teil aus Koniferylalkohol, zum andern Teil aus einer dimeren Form von Oxykoniferylalkohol oder einem Körper von gleicher Zusammensetzung besteht, und daß das Lignin im Holz der Fichte wahrscheinlich nicht an Kohlehydrate gebunden vorkommt[1]).

Viel wichtiger als die zyklischen Leitsubstanzen des Holzes ist für den Pflanzenphysiologen die Entstehung der Hauptmasse

[1]) P. Klason, Ark. f. Kemi 3, 5/6 (1908). Ber. d. d. chem. Ges. 53, 706 (1919).

des Lignins, der Substanz also, die fast die Hälfte des Holzes ausmacht. Nach dieser Richtung können wir uns vollkommen den sehr bemerkenswerten Ausführungen von H. Wislicenus[1]) anschließen, nach denen das eigentliche Lignin gleich der Zellulose aus dem Kambialsaft durch eine „Adsorptionssynthese“ gefällt worden ist, daß also dieses Lignin weder mit Zucker noch mit Zellulose chemisch verbunden vorkommt; diese durch Absatz der Zellulose aufgelagerten und eingelagerten Substanzen vermögen sich dann selbst chemisch weiter zu verändern und vielleicht auch die Zellulose selbst zu chemischen Veränderungen zu veranlassen, so daß je nach der chemischen Natur des Kambialsaftes eine Fülle verschiedener Substanzformen entsteht, die aber wohl alle ein gemeinsames Gerüst besitzen, da sie ja alle aus sehr ähnlichen Solen hervorgegangen sind, aber in den anhängenden Gruppen Verschiedenheiten aufweisen werden. Der Holzbildungsvorgang besteht in einer geregelten Ausscheidung von ursprünglich plastischen Feststoffen aus dem Safte, welcher die Assimilate der Pflanze vom Orte ihrer Entstehung nach dem Orte ihrer Ablagerung, dem Holz und der Rinde, transportiert. Dieser Saft ist der Kambialsaft, der das Kambialgewebe zwischen Holz und Bast während der sommerlichen Vegetationszeit durchzieht. Neben Zuckerarten einfacher Natur, anorganischen und organischen Salzen, führt dieser Saft die kolloiden Prokambialstoffe wie Pentosane und Hexosane, Gerbstoffe, Eiweiß, kolloide Salze wie Silikate, Eisensalze usw. Außer diesen Substanzen, welche sich sämtlich im Holze finden, treten hier noch Holzgummi, Oxydationsprodukte der Hexosane und Pentosane, die Pektine und Ligninsäuren auf, die wohl ebenso wie die aromatischen Leitsubstanzen nachträglichen Veränderungen dieser primären Bildungsstoffe entstammen dürften. Diese im Zellsaft gelösten Stoffe unterliegen in Berührung mit einem Oberflächenkörper den Gesetzen der Kolloidadsorption, und die auswählende Adsorption der einzelnen Komponenten aus dem Gemenge wird gewisse Verschiedenheiten im Holze verschiedener Pflanzenarten hervorrufen, die z. B. schon in den verschiedenen Farbenreaktionen von Prunoideen- und Koniferenholz zutage treten, im großen und ganzen wird aber die Adsorptionsfläche dieselbe bei den verschiedenen Pflanzenarten sein. Daß die adsorptive Aufnahme von Stoffen durch die Zellwände auch durch Elektrolyte modifiziert sein wird, geht auch aus den Ergebnissen von Szücs über die Auf-

[1]) H. Wislicenus, Koll. Zschr. 6, 17 ff. (1910), 27, 209 (1920).

nahme von Farbstoffen durch Elodea hervor (Abb. 8). Die chemischen Veränderungen der Adsorbate werden sich namentlich dann leicht vollziehen können, solange die Adsorbate noch im Zustande der Quellung sich befinden. Nun treten die Kolloide aber auch in der Lösung ohne die katalytische Hilfe des Oberflächenkörpers zu größeren Komplexen, den Gelen und Hautgebilden zusammen, sie

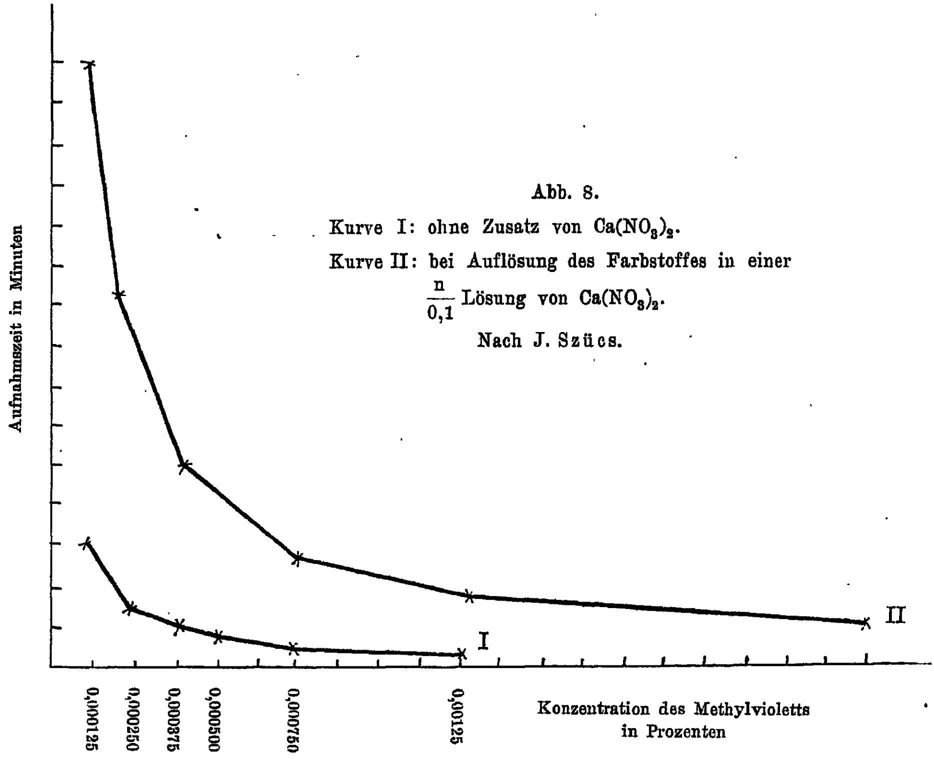


Abb. 8.
Kurve I: ohne Zusatz von $Ca(NO_3)_2$.
Kurve II: bei Auflösung des Farbstoffes in einer $\frac{n}{0,1}$ Lösung von $Ca(NO_3)_2$.
Nach J. Szücs.

koagulieren, bilden Gallerten, Häute und andere feste Gewebselemente, die dann als Oberflächenkörper immer wieder Adsorptionswirkungen auf die noch kolloid gelösten Massen ausüben müssen, bei welchem Appositionswachstum, auch elektrische Kräfte zwischen den Kolloidteilchen wirksam sind; so bestimmen die Oberflächenkörper die Gestalt der Ablagerungen. Den Zellulosegerüstmassen werden während der sommerlichen Vegetationszeit dauernd Säfte mit kolloid gelöstem Auf- und Einlagerungsmaterial zugeführt, deren Zusammensetzung sich wahrscheinlich mit den Vegetationsperioden ändert, so daß die Verschiedenheit von Herbst- und Früh-

jahrsholz auf diese Verschiedenheiten zurückzuführen sein dürfte. So wissen wir, daß der Kambialsaft in der Zusammensetzung vom Blutungssaft und von den Quellungssäften der Gewebe sich sehr wohl unterscheidet, daß aber für die Holzbildung in erster Linie der Kambialsaft in Betracht kommt, und daß die Verholzung erst beim Austritt des Kambialsaftes aus den parenchymatischen Kambial- und Markstrahlgeweben in die eigentlichen Holz- und Sklerenchymschichten des Splintes und des toten Kernes beginnt, in welchem sich oft große Mengen von Kolloiden abscheiden. Die Kambialschicht, welche vom Winter her mit gummi- und pentosanführendem Material verstopft ist, wird von dünnflüssigen Säften durchzogen, sobald die assimilierende Tätigkeit der Blätter beginnt, die Produkte der Assimilationstätigkeit, in erster Linie einfache Zuckerarten und diesen nächststehende Umwandlungsprodukte, werden nach den Stätten der Holzbildung geleitet, wo unter Abspaltung von Wasser Polymerisierungen und Kondensationen einsetzen: aus den Monosacchariden bilden sich dann Hexosane, Pentosane, Pektine, Gummen, Hemizellulosen, welche die Verdickung des ursprünglichen Zellulosegerüstes bewirken; diese Verdickung der ursprünglichen Zellwand, welche eigentlich den ganzen Prozeß der Verholzung darstellt, wird histologisch gewöhnlich nicht Verholzung genannt, weil die aromatischen, farbgebenden Leitelemente des Holzes nicht nachzuweisen sind, die eben erst einer nachträglichen Umwandlung der Verdickungssubstanzen entstammen. Die Kambialsäfte enthalten aber jedenfalls zahlreiche leicht oxydable Substanzen, wohl auch aromatischer Natur, denn wenn sie beim Ablösen der Rindenschicht mit der Luft in Berührung kommen, geben sie verschiedene Färbungen, die im Holz selbst aber infolge der zahlreichen Kondensationen nicht zustande kommen, da hierdurch die Bildung einer offenen chromogenen Kette verhindert wird. Überhaupt wissen wir ja, daß Gruppen, welche für die Sinnesorgane wirksam sind, also duft- oder farbgebende Gruppen im lebenden Gewebe nur an gewissen Stellen wie Blüten oder Früchten stabil sein können, meistens aber in gebundener, inaktiver Form vorliegen und erst nach ihrer Isolierung aus dem lebenden Gewebe durch Spaltung oder Oxydation aktiviert werden. Deshalb finden wir im Zellbereiche nur Glukoside oder dergleichen als Chromogene oder Duftvorstufen wie Indikan, Vanillinglukosid, Hämatoxylin, die an der Luft entweder von selbst oder nach bestimmten Umwandlungen in Indigo, Vanillin, Hämatein umgewandelt

werden. Im fertiggebildeten Holz vermehren sich die Pentosane nicht weiter. Nach Lippmann[1]) gehen kondensierte Hexosemoleküle (Polysaccharide, Zellulosen, Hemizellulosen), deren Aldehydgruppen demnach vor Oxydation geschützt sind, unter Oxydation der endständigen alkoholischen Gruppen in Pentosankomplexe über. Die Pentosane werden also nicht bei Tage während der Assimilation gebildet, häufen sich demnach auch nicht in den Blättern an; es ist am wahrscheinlichsten, daß sie als Produkte eines rückläufigen Stoffwechselprozesses durch Oxydation von Hexosederivaten entstehen. Die Adsorptionsvorgänge, welche sich zwischen den Bestandteilen des Kambialsaftes und dem Zellstoffgerüst vollziehen, verlaufen teilweise so, daß sie nicht rückgängig sind, und die Folge ist die Bildung von so festen Gebilden, daß sie als Inkrusten zu deuten und nur durch sehr energisch eingreifende Agentien zu trennen sind. Wislicenus charakterisiert die Holzbildung als vorwiegend zweistufigen kolloidchemischen Vorgang, dem sich eine dritte Stufe als chemische Nebenwirkung oder Nachwirkung anschließt: 1. Bildung der Zellulose in den jüngsten pflanzlichen Geweben als chemisch indifferenter Oberflächen- oder Gerüstkörper, der in den Gewebs- und Faserstrukturen mit einer ungeheuren Oberfläche entwickelt ist. 2. Verdickung oder Verholzung dieses Oberflächenkörpers durch Adsorption und Gelhautbildung aus den kolloiden Prokambiumstoffen des Kambialsaftes. 3. Chemische Nachwirkungen in den gequollenen, vielleicht teilweise hydrolysierten Adsorbaten (wirklich chemische Verbindungsvorgänge wie Esterbildung und andere Kondensationen, jedenfalls aber in ganz nebensächlichem Umfang). Die Holzsubstanz ist also zu definieren als ein durch Adsorption und Gelbildung aus den Säften, besonders dem Kambialsaft, entstandenes wechselndes Gemenge ausgeschiedener Kolloide, von welchen ein Teil reversibel, ein anderer Teil irreversibel an die Zellulose angelagert ist, während eine chemische Vereinigung nur als Nebenwirkung oder Nachwirkung wahrscheinlich ist. In umgekehrter Richtung wie der Kambialsaft führt der Frühjahrs-Blutungssaft den sich entfaltenden Blattorganen die im Herbstholz deponierten Nährsalze, ferner Reservestärke und Pentosane nebst Hexosanen in hydrolysierter Form zu, führt also von den Holzkolloiden nur die reversibel gespeicherten wieder zurück. Die holzbildenden Säfte enthielten zur Zeit der lebhaften Holzbildungstätigkeit stets viel mehr adsorbierbare Kolloide als die

[1]) E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl, 1904.

Blutungssäfte, das Verhältnis war etwa 1 : 8. Das Verhältnis der Kolloide zu den Kristalloiden ist zwar je nach der Art ein sehr verschiedenes in den Blutungssäften, innerhalb der Art aber ein ziemlich konstantes[1]); dagegen nehmen die Kolloidquantitäten im Bildungssafte im Sommer, wo die Holzbildung rasch aufhört, stark ab. Natürlich steht die Holzbildung mit den anderen physiologischen Prozessen wie Assimilation, Dissimilation, Kondensation usw. in innigem Zusammenhang, insofern als diese Prozesse einerseits die qualitative Zusammensetzung des Saftes, anderseits das Verhältnis von dessen Menge zur adsorbierenden Oberfläche variieren, bei überschüssigem Zellulose-Oberflächenkörper wird mehr Holzsubstanz abgelagert werden als bei überschüssiger Zufuhr von Saft. Das



Abb. 9. Flächenansicht der Phytomelan-Masse aus Zinnia elegans Jacqu.

Produkt einer sehr weitgehenden Umwandlung der Zellulose in der Mittellamelle stellen die von Hanausek[2]) beschriebenen Phytomelane dar, kohleartige, höchst widerstandsfähige Stoffe, die in der Fruchtwand, aber auch in Hüll- und Spreublättern, gelegentlich auch in unterirdischen Organen bestimmter Kompositen während des ganzen Wachstums der Frucht bis zur Reife sich bilden und zu ganzen Massen anhäufen (Abb. 9). Es sind komplizierte, stickstoff-

[1]) H. Wislicenus, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide **6**, 1 (1910); Papierzeitung Nr. 16 (1910); V. Grafe in Abderh. Handlexikon II, Berlin 1913; A. Gutbier u. J. Hübl, Kolloidchem. Beih. **19**, 90 (1916); J. Fiehe, Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium, Dissertation, München 1904; S. Rothenfusser, Der Schleimkörper des Leinsamens, Dissertation, München 1903.

[2]) T. F. Hanausek, Denkschr. d. Wien. Akad. 1911, Dafert u. Miklauz, ebendas.

freie organische Substanzen mit einem ähnlichen Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff wie die Zellulose, aus der sich die Phytomelane durch Dehydrierung bilden, aber mit einem dreifach höheren Kohlenstoffgehalt. Sie entstammen offenbar einem in der lebenden Zelle vor sich gehenden sehr rasch verlaufenden Verkohlungs- und Humifikationsprozeß.

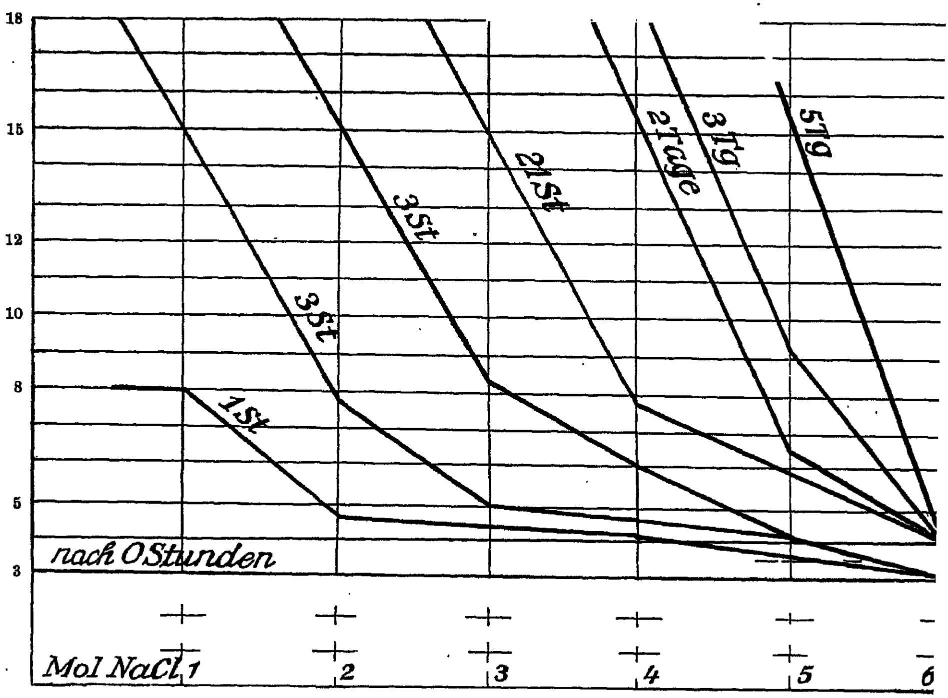


Abb. 10. Quellungsgrößen der Membran von Chaetomorpha in NaCl-Lösungen bei wachsender Versuchsdauer nach Kotte.

Eine Umwandlungsform der Zellwand ist ferner der Schleim und der Gummi. Schleim kann entweder als sekundäre Membranverdickungsschicht oder als Interzellularsubstanz oder im Zellinhalt vorkommen. Schleimmembranen, welche die Regel bilden, finden sich in den verschiedensten Organen, Wurzel, Rinde, Stengel, Blatt, Samen. Die Schleimmembranen sind meist quellbar, manche lösen sich unter starkem Aufquellen ganz oder teilweise in Wasser oder in Alkalien, sie zeigen beim Quellen deutliche Schichtung, die sekundäre Membranverdickung nimmt bisweilen das ganze Lumen der Zelle ein, der Schleim wird stets als solcher angelegt, eine

Umwandlung von Zellulose in Schleim ist bisher noch nicht beobachtet. Solche Schleimmembranen zeigen Quellungserscheinungen wie hydrophile Kolloide und analoge Beeinflussungsverhältnisse durch gleichzeitig vorhandene Salze, Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen. Die einschlägigen Verhältnisse[1]) sind auch deshalb interessant, weil es sich hier um Zellwandsubstanzen handelt, bei denen

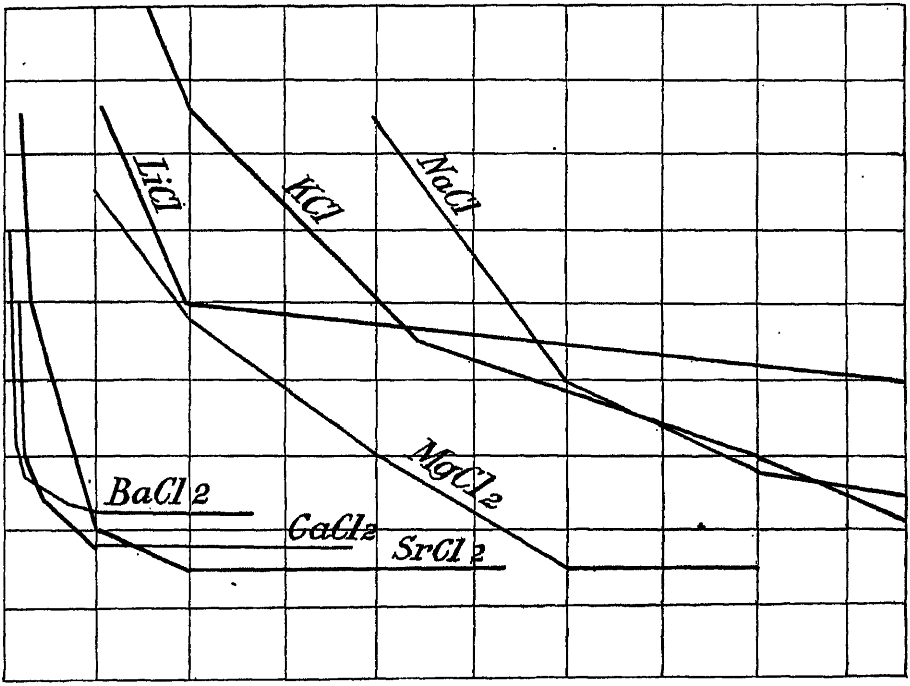


Abb. 11. Quellungsgrößen der Membran von Chaetomorpha in Lösungen von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien nach Kotte.

die Entquellung noch nicht bis zur Entstehung eines unelastischen Gels geführt hat. Abb. 10 zeigt, daß nach der üblichen Beobachtungszeit von drei Stunden keineswegs der Endzustand der Quellung erreicht ist, sondern daß die Membran in allen Konzentrationsstufen der Lösung die Neigung zeigt, völlig zu verquellen, d. h. unter Auflösung der Zwischensubstanz in ihre Einzellamellen zu zerfallen. Den Einfluß von Salzzusatz zeigt Abb. 11. Die Kurven der Erdalkalien sind fast identisch und decken sich mit der Kurve für Seewasser. Ungefähr identisch

[1]) H. Kotte, Wissensch. Meeresunters., N. F., 17, Abtlg. Kiel 1914.

sind auch die Kurven der Alkalisalze, während das Magnesium auch hier sowie im periodischen System der Elemente eine Übergangsstellung zwischen beiden Reihen einnimmt. Etwa entsprechend dem Schema: Ca = Ba = Sr < Mg < Si = < K = < Na. Im Anschlusse an die Erfahrungen Hansteen Cranners möge noch auf den analogen Verlauf der Kurven von Wasserverlusten bei Membranen aus mit Alkali- oder Erdalkalisalzen getränktem Pergamentpapier einerseits, bei ebensolchen Zellmembranlipoiden anderseits hingewiesen werden (Abb. 12).

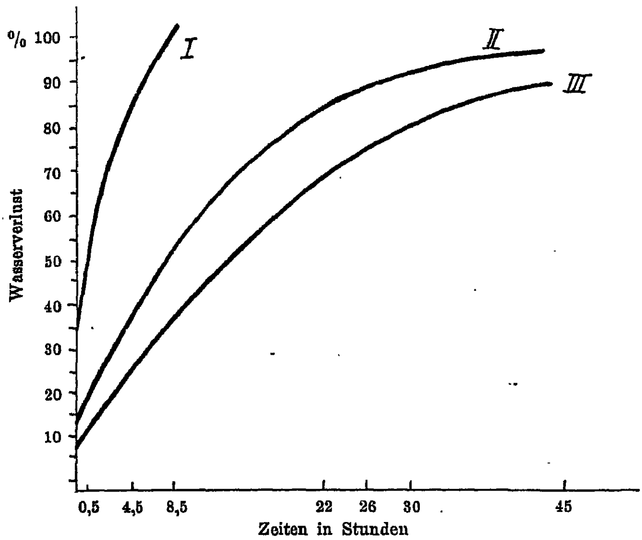


Abb. 12.

Kurvenangaben der Wasserverluste von I Pergamentmembran + $CaCl_2$ oder KCl
II Zellmembranlipoide + $CaCl_2$
III ebenso + KCl

Adsorptionserscheinungen zwischen Elektrolyten und Membran sind es auch, welche die Leitfähigkeit von Bakterienzellen und ihre Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde beeinflussen; denn eine Bakterienemulsion in Ringerscher Lösung vergrößert deren Widerstand gegen den elektrischen Strom ums Dreifache. Daß hier das Leben der Bakterienzelle eine Rolle spielt, zeigt der Umstand, daß der Widerstand einer isotonischen NaCl-Lösung unter gleichen Verhältnissen zunächst ebenso groß ist, aber bald bis zur ursprünglichen Größe herabgeht, während die Bakterien absterben:

Zusatz von wenig $CaCl_2$ erhöht den Widerstand und erhält das Leben der Bakterienzellen[1]. Auch der starke Einfluß von NaCl und $CaCl_2$ auf die Leitfähigkeit des Plasmas hört mit dessen Tode auf[2]; die Leitfähigkeit steigt beim Abtöten an und kann durch keinen Salzzusatz mehr geändert werden, obwohl diese Salze von der Zellwand reichlich aufgenommen werden. Die lebenden Strukturen von Plasma und Wand bewirken eben doch trotz aller Analogien mit leblosen Kolloiden das andersartige Verhalten. Daß die Zellwand jugendlicher, aktiver Zellen nicht ohne weiteres als „lebloses“ Gebilde zu betrachten ist, wurde schon hervorgehoben, vielmehr ist sie durch chemische und physikalisch-chemische Übergänge mit dem Plasma verbunden, das sie erzeugt hat. Hier sind es besonders die hydrophilen Phosphatide, welche mit den verschiedensten Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten zusammentreten; es kommt nun sehr auf die Art ihrer Isolierung an, wenn man ein Urteil über ihr biochemisches Verhalten und ihre osmotische Wirksamkeit gewinnen will. Den wesentlichen Bestandteil der plasmatischen Grenzschichten und demnach auch der Membranen bilden wasserunlösliche Phosphatide (Eiweißstoffe sind in den weißwolkigen Trübungen, die mit reinem Wasser bei ca. 30 ^{0} aus isolierten Organteilen entstehen, nicht nachzuweisen)[3], die autoxydabel sind und eine infolge großer Oberflächenaktivität bemerkenswerte Tendenz zu Hautbildungen zeigen, wie sie ja auch tatsächlich die Umhüllungssysteme der Zelle zu bilden berufen sind. Im Filtrat dieser wasserunlöslichen, aber in organischen Solventien löslichen Phosphatide sind wasserlösliche Phosphatide enthalten, die durch Bleiazetat, oder solche, die durch Alkohol fällbar, und schließlich solche, die erst nach Abscheidung der vorgenannten isolierbar sind. Offenbar bilden sie in der intakten Membran ganze zusammenhängende Kolloidsysteme. Die wasserunlöslichen, aber stark hydrophilen Phosphatide bilden wohl die plasmatischen Grenzschichten und durchsetzen von hier die Zellwände. Sie können von Wasser und wasserlöslichen Lipoiden durchdrungen werden, und mit ihnen passieren die adsorptiv gebundenen Aschenstoffe, Zucker usw., kurz die wasserlöslichen, aber lipoidunlöslichen,

[1]) C. Shearer, Proc. Cambr. Philos. Soc. **19**, 263 (1919).

[2]) J. V. Osterhout, Journ. Biol. Chem. **36**, 458 (1918). A. Tschirch, Arch. d. Pharm. **252**, 537 (1914).

[3]) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung Herrn Prof. B. Hansteen Cranners über noch nicht veröffentlichte Versuche.

lebenswichtigen Stoffe, für deren Permeieren die Overtonsche Lipoidhypothese Erweiterungen verlangt, von denen das Höbersche Postulat einer „physiologischen“ Permeabilität einen Verzicht auf jegliche physikalisch-chemische Erklärung darstellt. Ein Übermaß von permeierenden Mineralstoff- oder Zuckermengen bewirkt eine Denaturierung der hydrophilen Grenzkolloide, wodurch sie (z. B. im plasmolytischen Versuch) für diese Stoffe impermeabel werden. Überhaupt sind die Grenzschichtkolloide gegen energetische und stoffliche Einflüsse sehr empfindlich und reagieren auch im Versuch bald reversibel, bald irreversibel auf diese Einwirkungen, was für die von Fitting studierten jahreszeitlichen, Wärme- usw. Einflüsse bei Plasmolyseversuchen, für die Narkosephänomene[1]) und für die Reizerscheinungen von größter Bedeutung sein dürfte. Es ist vielleicht nicht zu weit gegangen, wenn man die wahrnehmbaren Permeabilitätsänderungen bei Plasmolyseversuchen als den Ausdruck von bereits abnorm veränderten Grenzschichtkolloiden ansieht. Dazu kommt noch, daß diese Phosphatide nach Hansteen Cranner artspezifisch und vielleicht sogar organspezifisch sind. Auch im Laboratoriumsversuch zeigen die wasserlöslichen und -unlöslichen Kolloide der Grenzschichten des Plasmas und der Zellwand außerordentliche Neigung, durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln oder gelinde Temperaturen ihre Löslichkeitsverhältnisse gänzlich zu verändern. Daher sind naturgemäß solche Versuche mit aus der Zelle herausgelösten, denaturierten oder im Plasmolyseversuch pathologisch veränderten Plasma- und Zellwandkolloiden für die Beurteilung des normalen Stoffaustausches der Zelle nicht maßgebend, und wir werden immer wieder auf die außerordentliche Labilität der normalen, für das Zellgetriebe notwendigen Kolloidstrukturen hingewiesen. Diese Anschauung kommt auch in sehr prägnanter Weise in den interessanten Versuchen von Brenner[2]) zum Ausdruck, und Osterhout[3]) konnte zeigen, daß der Protoplast durch Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit schon auf den Einfluß von halb- oder fünftelnormalen einseitig dargebotenen Salzlösungen reagiert, und daß sich daraus die Widerstandskraft der Zelle und ihre Erholung vorausberechnen läßt.

---

[1]) P. Schulze, Biochem. Ztschr. **108**, 1 (1920).

[2]) W. Brenner, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 277 (1920).

[3]) W. J. V. Osterhout, Science, N. F. **45**, 97 (1917); Journ. of Gen. Physiol. **3**, 15, 145 (1920).

Sehr häufig sind niedere Organismen wie Schizophyten, auch Algen in eine Schleimschicht eingebettet, bei Pilzen und Flechten wird die Außenwand der Hyphen oft nachträglich in Schleim verwandelt, bei Mucoraceen verschleimt die Sporangienwand kurz vor der Reife. Die Entstehung der von echtem Schleim gebildeten sekundären Membranverdickungsschichten ist noch nicht genau festgestellt, meistens scheinen sie bereits als gallertige Schleimschichten angelegt zu werden, also nicht einer Metamorphose aus Zellulosemembranen zu entstammen, selbst wo es sich um sog. Zelluloseschleime handelt wie bei Salvia und Cydonia. Jedenfalls sind die kolloiden Schleimablagerungen reversible Bildungen, denn viele von ihnen dienen als Reservestoffe, infolge ihrer enormen Quellungsfähigkeit auch als Wasserspeicher. Die Membranschleime entstehen durch Ausscheiden einer Schleimlösung seitens des Plasmas zwischen der primären Zellmembran und dem Plasma, die Membranschleime werden im Innern vegetativer Organe später wieder verflüssigt und verbraucht. Die Schleime enthalten oder bestehen aus großen Mengen anhydrischer Kohlehydrate, welche teils aus Fruktose- und Glukose-, teils aus Galaktosegruppen zusammengesetzt sind, die aus den Nährstoffkohlehydraten durch Synthese und Umlagerung entstehen. Die von Tschirch[1]) so genannte resinogene Schicht der Sekretbehälter ist der Sitz der Sekretbildung; die Sezernierungszellen bilden nur die resinogenen Substanzen, die dann erst in der resinogenen Schicht in das Sekret umgebildet werden. Bei Carragheen und Laminaria haben wir dagegen den Sitz der Schleimbildung nur in der Interzellularsubstanz zu suchen. Daß die verschleimende Interzellularsubstanz auch zu chemischen Leistungen befähigt ist, zeigt die Gummibildung bei den Akazien, wo vornehmlich in der verquellenden Interzellularsubstanz der Siebbündel die Gummibildung aus zugeführten andersartigen Kohlehydraten erfolgt, also offenbar Zucker in Hemizellulosen der Gummigruppe übergeführt wird. Die resinogene Schicht, die wir nach ihrer Lage als Membranschicht betrachten müssen und die stets aus Hemizellulosen der Gummi- und Schleimgruppe besteht, erzeugt nach Tschirch die Sekrete ohne Mitwirkung des Plasmas. Hier haben wir es also mit einer vom Plasma erzeugten, Hemizellulosen abspaltenden sekundären Bildung zu tun, während in manchen Fällen der Gummibildung,

---

[1]) A. Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906.

so bei Amygdaleen, wie Mikosch[1]) gezeigt hat, das Plasma, welches normalerweise die gewöhnlichen Membransubstanzen erzeugt hätte, bei pathologischer Funktion, wie sie etwa durch Verwundung hervorgerufen werden kann, seine Arbeitsrichtung ändert und das weiter zugeführte plastische Material statt zur normalen Wandbildung zur Gummibildung verwendet. Es ist derselbe Fall, wie wenn ausgebildete Zellen resp. ein ausgewachsenes Gewebe durch Verwundung oder anderweitige Reize in den embryonalen Zustand zurückkehrt und durch schnelle Teilungen und abnormale Verwendung von Bildungsmaterial sich von seinem Entwicklungsstadium entfernt. Hier ist es vielleicht am Platz, wieder darauf hinzuweisen, daß die Erscheinungen des „Alterns" und der Rückkehr auf ein früheres Entwicklungsstadium durchaus ihre Analoga in dem Verhalten der Kolloide haben, welche ebenfalls „altern", Veränderungen im Laufe der Zeit aufweisen, die bei Solen dadurch charakterisiert sind, daß aus einer stark dispersen Lösung die Teilchen sich zusammenlagern und gröbere Teilchen bilden, daß sie mitunter von selbst ausflocken, und daß bei Gelen die Elastizität verändert ist. Ebenso wie Kolloide im allgemeinen die Tendenz haben, in stabile, faktische Gleichgewichtssysteme überzugehen, so die Kolloide des Plasmas im besonderen[2]). Je größer die Ungleichheit der Teilchen oder besser der spezifischen Oberfläche eines Kolloidsystems, desto weniger stabil ist es, desto leichter zur Ausflockung geneigt. Hier werden besonders Elektrolyte für die Zersplitterung maßgebend sein. Der leichtere Stoffaustausch in frischen Gallerten, der intensivere Quellungszustand, sie werden im späteren Alter durch allmähliches Ausfallen fester Kristalle, durch ein gewisses Maß der Entquellung abgelöst. Ebenso wie die Membran durch Stoffwechselprodukte imbibiert wird, so wird die Erstarrung durch Kristalle sich später auch auf den Zellinhalt selbst ausdehnen müssen, und ebenso wie wir wissen, daß die Reizbewegungen der Tentakel von Drosera sofort stark gehemmt werden, wenn man Kalklösung darauf tropft, so können wir uns vorstellen, daß eine Verlangsamung der Stoffwechselvorgänge in der Zelle überhaupt durch ein Übermaß bestimmter Kristalloide stattfinden wird. Andererseits aber auch, daß, wenn auf irgend

---

[1]) K. Mikosch, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **115** (1906); W. Ruhland, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 393 (1906), **25**, 302 (1907); J. Grüß, Jahrb. f. wiss. Bot. **47**, 393 (1910).

[2]) J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. **9**, 1 (1917/18).

eine Weise dem Salzübermaß durch Umsteuern des Stoffwechsels ein Ende gemacht wird, vielleicht die stockenden Salzinkrustationen in Fluß geraten und anderweitig Verwendung finden oder zur Ausscheidung gelangen, die Zelle sich wieder in ihrer Funktion den Jugendstadien annähert. Denn Altern und Tod dürften wohl der Hauptsache nach in allmählich oder plötzlich eintretenden irreversiblen Veränderungen des Plasmakolloids ihre Ursache haben[1]).

Das Protoplasma

Wenn auch eigentlich alles in der Zelle Befindliche zum Lebensmechanismus gehört, da jeder Nahrungsstoff, der in sie eingeht, ein Teil des Lebenden wird, unterscheidet man das gewissermaßen konstitutiv Lebende als Protoplasma. Trotzdem werden aber auch wir zwischen jenen Beständen zu unterscheiden haben, welche einen Teil des Lebensmechanismus im engeren Sinne bilden, und solchen, die ihm nicht eigentlich angehören, sondern sich von ihm losgelöst haben oder noch nicht ein Teil von ihm geworden sind. Es gilt dafür vielleicht derselbe Unterschied, wie er zwischen einer chemischen Verbindung und einem mechanischen Gemenge herrscht; wenn Nahrungsstoffe noch nicht ein Teil des Protoplasmas, noch nicht von ihm assimiliert worden sind, gehören sie ihm noch nicht als lebende Teilchen an, während im Stoffwechsel ausgestoßene Partien ebenfalls nicht als lebend zu bezeichnen sind. Einen rein chemischen Unterschied zwischen lebend und tot können wir aber nicht anerkennen, die Begriffe „totes Eiweiß“ und „lebendes Eiweiß“, wie sie früher so häufig als Begriffe für das lebende und tote Protoplasma gebraucht wurden und für welche man bestimmte Molekulargruppen in Anspruch nehmen wollte, bestehen kaum zu recht, sondern die ungeheuere, nach bestimmten Richtungen wirksame Reaktionsfähigkeit der konstituierenden Stoffe, Eiweißstoffe, Lipoide, Kohlehydrate, Mineralstoffe, Wasser einerseits, die eben hierdurch bedingte Ausbildung von verschiedenartigen Oberflächenhäutchen andererseits dürfte dafür maßgebend sein, wobei es aber natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß auch

[1]) Bezüglich des Chitins bei Pilzen und der Bildung von Korksubstanz, die z. T. keine neuen Momente bieten, z. T. wohl auch noch viele Fragen offen lassen, sei auf die wichtigste Literatur verwiesen: E. Scholl, Monatsh. f. Chem. **29**, 1023 (1908); J. Zellner, ebenda **32**, 133 (1911); van Wisselingh, Zschr. f. Bot. **4**, 337 (1912); E. Gilson, La Cellule **6**, 63 (1890); M. v. Schmidt, Mon. f. Chem. **25**, 277, 302 (1904), **31**, 347 (1910).

Konstitutionsverschiedenheiten resp. reaktionsfähige Gruppen im Protein-Molekül das lebende Protoplasma auszeichnen; dies ist sogar recht wahrscheinlich, denn eben durch das vielfache Nebeneinander von reagierenden Stoffen kann die fortwährende Entstehung von reaktionsfähigen Gruppen gegeben sein. So führt Pictet[1]) aus, daß die Lebensfähigkeit nur im Zusammenhang mit offenen Kohlenstoffketten möglich sei, und daß Ringschließung den Tod des Protoplasmas bedeute; das lebende Eiweiß bestehe daher aus offenen Ketten, während für Zellulose Ringstruktur anzunehmen sei. Wir müssen auf dem Standpunkte stehen, daß alles, was am Lebensvorgange teilnimmt, auch als lebend bezeichnet werde, die Proteinstoffe ebenso wie die Lipoide und das Wasser: sie alle sind natürlich als Stoffe nicht lebend, werden es aber durch ihr geordnetes Nebeneinander. Da das Protoplasma als heterogenes System zu charakterisieren ist, mit einem Nebeneinander fester, flüssiger und gequollener Bestandteile, so kann es keine Frage nach seinem Aggregatzustande geben. Es liegen wässerige Lösungen organischer und unorganischer Substanzen in Emulsion mit flüssigem Fett vor, dann gequollene Eiweißkörper, Nukleine usw. und selbst zwischen den einzelnen Bausteinen haben wir verschiedenen kolloiden Bau anzunehmen. Zweifellos werden diese verschiedenen Systeme durch Häutchen gegeneinander abgeschlossen sein, welche demnach das Protoplasma vielfach durchziehen müssen, und sicherlich bildet der Kern und einzelne Einschlüsse ganz eigene Reaktionssysteme, wie schon aus ihrer verschiedenartigen Färbbarkeit, aus ihrem vom Zytoplasma abweichenden Verhalten gegen Enzyme und Reizeinflüsse zu schließen ist. Diese gewissermaßen netzförmig ausgespannten „inneren Oberflächenwände“ üben einen besonderen Einfluß auf die Art der in der Zelle sich abspielenden Reaktionen und vor allem auf deren Geschwindigkeit, denn wäre der Zellinhalt gleichmäßig flüssig oder gequollen, so müßten sich die Reaktionen in der Zelle schnell und gleichmäßig abspielen[2]). Bei der vorliegenden Morphologie der verschiedenen heterogenen Systeme können sich jedoch die Reaktionen lokalisieren, und wenn auch die von Bütschli beobachteten Wabenkonstruktionen Kunstprodukte waren, so sind

[1]) A. Pictet, Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4), 40, 181 (1915); s. auch O. Loew, Bioch. Zschr. 71, 706 (1915).

[2]) Über die physikalisch-chemische Struktur des Protoplasmas s. a. die interessante Abhandlung von R. A. Harper, Amer. Journ. of Bot. 6, 273 (1919) und besonders jene von G. Pighini, La energia nervosa e la chimico-physica del protoplasma, Roma 1914.

doch auf diese Weise fortwährend wechselnde, sich verändernde, wenn auch dem Auge nicht zugängliche abgeschlossene Räume in der Zelle etabliert, wobei die zahlreichen Safträume noch bestimmtere Abschließungen der einzelnen Plasmapartien gegeneinander gewährleisten; in neuester Zeit können wir durch Quellungsvorgänge mittels Rhodansalzen und mit Benutzung der Fähigkeit bestimmter Plasmapartien Jod zu speichern, die Plasmapartien der Zellwand sichtbar machen und wir erkennen, daß die Wand jeder Pflanzenzelle von zahllosen Plasmasträngen durchsetzt ist, während man früher solche Plasmastränge, die Plasmodesmen, nur in einzelnen Objekten sichtbar machen konnte. Die Tatsache, daß jede Zelle im Zellverbande von solchen Strängen durchzogen ist, weist darauf hin, daß es sich hier um plasmatische Verbindungen handelt, die für den Stofftransport eine Rolle spielen, und wir können uns vielleicht dabei vorstellen, wie Enzyme, für welche doch die Plasmawand undurchlässig ist, nach außen gelangen. Hier interessiert uns aber zunächst die Tatsache, daß innerhalb des dem Auge homogen erscheinenden Protoplasmas bestimmte plasmatische Partien dem Auge distinkt und anschaulich gemacht werden können[1]).

Die kolloide Struktur des Plasmas. Die Kolloide des Protoplasmas — und darin besteht ihre fein abgestufte Reaktionsfähigkeit — setzen sich aus reversiblen und irreversiblen Anteilen zusammen, von denen die letzteren an den Stellen der Reizung Hydrogelschichten, ähnlich der Fibringerinnung beim höheren Tier bilden. Aber vielfach können auch die Verdichtungen selbst wieder rückgängig gemacht werden, wie das schon Klebs[2]) an Chromatophoren von Euglena deses nach mechanischem Druck eintreten sah, und wie das später Ewald analog an der postmortalen Trübung der Augenlinse nachwies. Hierher gehört die Bildung von Haptogenmembranen[3]), Aggregationen wie bei den Droseratentakeln auf Reizung hin, Viskositätsänderungen[4]), Bewegungen des Zellkernes und der Chromatophoren,

---

[1]) G. Levi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 25, I, 798 (1916), 27, II, 136 (1918).

[2]) G. Klebs, Unters. bot. Inst. Tübingen 1, 266 (1883); Ewald, Pflügers Arch. 72, 9 (1898).

[3]) Prowazek, Biolog. Centralbl. 27, 737 (1907); E. Küster, Zschr. f. Bot. 2, 689 (1910), Ber. d. d. bot. Ges. 36, 283 (1918).

[4]) A. Heilbronn, Jahrb. f. wiss. Bot. 54, 357 (1914), Ber. d. d. bot. Ges. 30, 142 (1912); G. u. F. Weber, Jahrb. f. wiss. Bot. 57, 129 (1916), Kolloidzschr. 20, (1917); C. Zollikofer, Ber. d. d. bot. Ges. 35, 291 (1917); F. Weber, Zschr. f. allg. Physiol. 18 (1917).

die Bildung von Cytoplasmafäden[1]) und die merkwürdigen Anomalien bei der Plasmolyse und Deplasmolyse[2]), welche schließlich bei sorgfältigster Verfolgung durch Fitting zu der Erkenntnis führten, daß die osmotischen Koeffizienten und die wirksamen Grenzkonzentrationen plasmolysierender Lösungen den osmotischen Wert der Zellen nicht richtig wiedergeben, da die zur Plasmolyse verwendeten Lösungen vielfach weniger wirksam sind, als ihrem osmotischen Druck entspricht. So haben wir es mit physiologischen, vom Zustande des Plasmakolloids abhängenden Faktoren zu tun, indem eben die plasmolysierenden Stoffe nicht nur rein physikalisch, sondern auch als Reizmomente, die kolloide Struktur des Plasmas und vorzüglich der Oberflächenschichten ändernd, in Betracht kommen. Für diese Strukturverhältnisse ist einerseits das Gibbssche Theorem, nach welchem sich an der Oberfläche solche Stoffe anreichern, welche die Oberflächenspannung ihres Lösungsmittels gegen Luft herabsetzen, andererseits die Adsorptions-, Lösungs- und Verteilungsverhältnisse maßgebend. Unter den Adsorptionen sind wieder die Ionenadsorptionen für die elektrischen Eigenschaften namentlich der Eiweißsole und die stärkere oder schwächere Adsorptionskraft für die Erscheinungen der Endo- und Exosmose wirksam[3]). Deshalb ist für das Leben der Zelle ein Gleichgewicht von Ionen in bezug auf deren Adsorptionskraft zum Plasma von Wichtigkeit, das sog. Ausbalanciertsein der Nährsalze. Nur so ist es auch zu verstehen, daß sonst toxisch wirkende Ionen wie das Zn-Ion durch die Zweiwertigkeit und den hiermit in Verbindung stehenden Adsorptionswert „entgiftend" auf die Giftwirkung einseitig dargebotener einwertiger Ionen wirken können (Abb. 13). Oberflächenphänomene entfalten die lipoiden Stoffe des Plasmas, die sich an der Oberfläche ansammeln, kapillaraktiven Stoffen wie Narkoticis gegenüber, wobei wir in dem wichtigen Satz Czapeks, daß alle kapillaraktiven Lösungen ihre Giftgrenze in äquikapillaren Lösungen erreichen, sobald sie nicht schon ausnahmsweise in geringeren Konzentrationen besondere Giftwirkungen entfalten, ein Maß für die Beurteilung der in kolloiddisperser Form an der Plasmaoberfläche befindlichen Lipoide haben.

---

[1]) Å. Åkermann, Lunds. Univ. Årsskr. N. F. Avd. 2, **12**, Nr. 4 (1916).

[2]) H. Fitting, Jahrb. f. wiss. Bot. **56**, 1 (1915), **57**, 553 (1017), **59** 1 (1919); K. Höfler, Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 314 (1919). E. Pantanelli, Jahrb. f. wiss. Bot. **56**, 689 (1915) und R. A. Harper, Americ. Journ. of Bot. **6**, 273 (1919).

[3]) J. Szücs, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **119** (1910); J. Endler, Biochem. Zschr. **42**, 440 (1912), **45**, 359 (1912); K. Boresch, Zschr. f. Bot. **6**, 97 (1914).

Bei Dispersoiden spielen aber auch die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und elektrischer Energie eine wichtige Rolle, da die elektrischen Erscheinungen bekanntlich an Oberflächen stattfinden, so daß die Oberflächenspannungen, „Oberflächenhäutchen" für den ganzen Chemismus der Stoff- und Reizbewegung verbindlich sind. Auch da spielen nun Adsorptionserscheinungen zwischen Suspensoiden und Emulsionskolloiden eine stabilisierende Rolle, wie das bei Seifenbildung in Fettemulsionen der Fall ist[1]). Solche Schutzhüllen zur Stabilerhaltung der zahllosen Tröpfchen

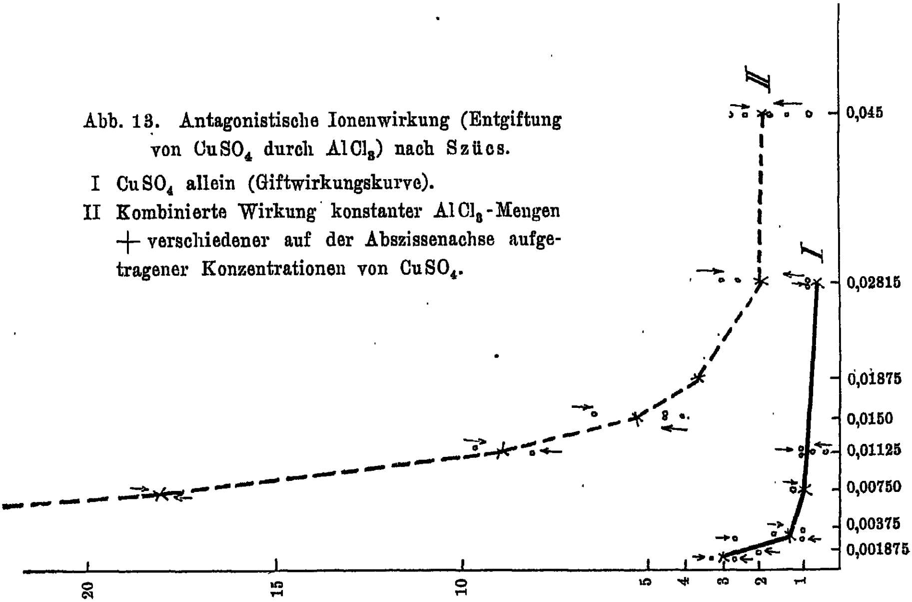


Abb. 13. Antagonistische Ionenwirkung (Entgiftung von $CuSO_4$ durch $AlCl_3$) nach Szücs.
I $CuSO_4$ allein (Giftwirkungskurve).
II Kombinierte Wirkung konstanter $AlCl_3$-Mengen + verschiedener auf der Abszissenachse aufgetragener Konzentrationen von $CuSO_4$.

im Plasma sind bei dem vornehmlich lipoiden Charakter der Plasmakolloide wohl allgemein vorhanden; so kommt dann eine „stabil organisierte, ziemlich fest gefügte Kammerung" zustande, wie sie Molisch[2]) in den Raphidenzellen von Haemaria discolor beschreibt. Dagegen sind die Eiweißionen, hervorgerufen durch Spuren von Elektrolyten zum ausdialysierten Serumeiweiß[3]), die Träger der hohen inneren Reibung (Viskosität) des Plasmas, indem durch die

[1]) F. Czapek, Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 207 (1919).

[2]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **126** (1917). Über einschlägige anatomische Einzelheiten s. a. Boresch, a. a. O.; A. Guilleremond, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 404 (1920), **82**, 976 (1919), Annal. de Sc. nat. (10) **15**, 225 (1919); E. Senft, Über Myelinformen, Pharmac. Post 1907.

[3]) Wo. Pauli, Kolloidzschr. **12** (1913).

Ionisierung Anlagerung von Wasser, Hydratisierung erfolgt ist, wodurch das Dispersionsmittel Wasser selbst zur dispersen Phase wird, quellend eine bestimmte Struktur annimmt, die ihrerseits wieder durch mechanische oder andersartige Einwirkung gestört werden kann: dies aber bringt Wasserverschiebungen, Veränderung der Oberflächen und der elektrischen Potentiale und im Zusammenhang damit Permeabilitätsverschiebungen, Enzymverschiebungen, stoffliche und energetische Veränderungen hervor. A. Meyer [1]) glaubte alle hier auftretenden Gebilde mit besonderen Namen wie „ergastisches Organeiweiß", „Allinante", „vitülogene Substanzen" usw. benennen zu sollen, was mir nicht nur unzweckmäßig, sondern geradezu verwirrend erscheint und abzulehnen ist.

Über die Wegsamkeit des Plasmas für verschiedene Stoffe und im Zusammenhang damit über das Vorhandensein von Plasmahäuten oder besser gesagt Oberflächenerscheinungen (Spannungs-, Adsorptions-, Lösungs-, Verteilungs-, Elektrophänomene) existieren die verschiedensten Anschauungen, welche, so disparat sie erscheinen mögen, doch manches Gemeinsame haben und bei der Vielseitigkeit der zwischen den Plasmakolloiden statthabenden Reaktionen vielleicht alle zeitweise realisiert sein mögen. Ausgehend von der Theorie eines Lipoidhäutchens (H. H. Meyer und Overton), welches wohl das Eindringen von Narkotika usw. erklärt, aber nicht das der wasserlöslichen Salze, Zucker und dergl., stellte Nathansohn seine Mosaikstruktur der Lipoidhypothese entgegen, während Osterhout eine rein eiweißartige Membran, Höber neben einer „physikalischen" noch eine „physiologische" Permeabilität gegeben wissen will (was allerdings nach dem Gesagten einen Verzicht auf jede psysikalisch-chemische Erklärung der Permeabilitätsverhältnisse bedeutet). Auf ganz mechanischer Basis steht Ruhlands Theorie, die Plasmahaut wirke als Ultrafilter, während Czapek auf Grund seiner Untersuchungen die Fette als kolloiddispers im Oleathäutchen des Plasmas ansieht. Wir kommen auf die Diskussion dieser Anschauungen noch zurück. Von P. Girard wurden in einer Reihe wichtiger Arbeiten die aus den Beziehungen der Plasmakolloide zu Anionen und Kationen resultierenden elektrochemischen Verhältnisse für die Permeabilitätserscheinungen ausgewertet [2]).

[1]) A. Meyer, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 658 (1918).

[2]) P. Girard, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **159**, 376 (1914), **168**, 1335 (1919), **167**, 351 (1918); Journ. de Chim. phys. **17**, 383 (1919).

Die kolloiden Stoffe, welche das lebende Protoplasma zusammensetzen, gehören zu den Emulsoiden, das Ultramikroskop kann demnach in ihnen die kolloide Struktur nicht aufzeigen, vielmehr erscheint das Plasma im Ultramikroskop optisch leer. Im übrigen aber teilt das Protoplasma seine Eigenheiten mit anderen emulsoiden heterogenen Systemen, es besitzt eine große Viskosität, erscheint also von der Zellwand befreit als zäher Schleim, Hitze und Kälte flocken aus und bringen die schon erwähnten Strukturänderungen mit sich, die verschiedensten Stoffe wie Salze der Schwermetalle flocken ebenfalls aus, ferner Alkohol und Äther, diese allerdings vornehmlich durch ihre Eigenschaft, Proteine nicht aufzulösen; die Fähigkeit, Gallerte zu bilden, ist beim Protoplasma besonders ausgeprägt, sie kommt in der Bildung von Chromatophoren und anderer Einschlüsse, in der Bildung der Haptogenmembranen und bei der Enzystierung von Sporen, von Plasmodien und in anderen Fällen zur Beobachtung. Bei der Wasserabgabe geht jedes Emulsoid in den Gallertzustand über, wenn eine gewisse Grenze der Entquellung überschritten ist. Indessen hat Wo. Pauli gezeigt, daß die Wasserabgabe um so schwerer vor sich geht, je weiter die Entquellung bereits vorgeschritten ist, so daß die letzten Reste des Wassers äußerst zähe festgehalten werden. Demnach haben wir es beim Plasma mit reversiblen Wasserabgaben zu tun, und da mit der Entquellung die Bildung von Auflagerungen der Zellwand durch Abstoßung von Gelmaterial seitens des Plasmas erfolgt, die bei höheren Pflanzen in der Holz- oder Korkbildung, bei niederen in der Bildung von Zysten und anderen wasserundurchlässigen Häuten zum Ausdruck kommt[1]), so haben wir es hier mit einem weiteren vor Wasserabgabe schützenden Mechanismus zu tun, der den Quellungszustand der lebenden Substanz mit Zähigkeit an jenem Punkte festhält, wo eine Reversibilität des Vorganges noch möglich ist. Duclaux[2]) hat gezeigt, daß der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand äußerst langsam eintritt, und daß eine schwache Erniedrigung der Konzentration des Kolloids zu einer raschen Verflüssigung der Gallerte führt. Lepeschkin[3]) beschreibt ähnliche Erscheinungen bei den

---

[1]) F. Scurti u. Tommasi, Ann. Staz. Chim. Agr. Roma (2) **6**, I, 67 (1913). Literaturzusammenstellung bei F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1913, 2. Aufl. I, S. 629—708.

[2]) Duclaux, Journ. chim. phys. **5**, 29 (1907).

[3]) W. Lepeschkin, Kolloidzschr. **13**, 181 (1913).

Emulsionen Olivenöl + Pottaschelösung oder Xylol + Seifenlösung. Schüttelt man nämlich eine kleine Menge Olivenöl mit einer einprozentigen Pottaschelösung und setzt der entstandenen Emulsion unter fortwährendem Schütteln neue Mengen Öl zu, so wächst die Zähigkeit der Emulsion ebenfalls mit der Ölkonzentration, überschreitet jedoch die mittlere Größe zwischen den Zähigkeitswerten von Öl und Pottaschelösung nicht. Erst bei einer Konzentration von ca. 15 Vol. Öl + 1 Vol. Pottaschelösung beginnt die innere Reibung sehr rasch zuzunehmen und führt schließlich zu einer salbenförmigen Masse, indessen setzt ein Zusatz von Öl die Konsistenz ungemein rasch herab, so daß bald die Viskosität des gewöhnlichen Öls erreicht wird. In dieser Emulsion kann man nie die Bildung von Schäumen erzielen, weil die dünnen Wabenwände, die aus einer Lösung von Pottasche und Seife bestehen, den gegenseitigen Druck nicht aushalten, sondern platzen; nur dann wäre es möglich Schaumbildung zu erzielen, wenn man neben einer Schmierseifenlösung Xylol für die Emulsion verwendet; wenn dann die Xyloltröpfchen sich zu berühren beginnen, wird die Emulsion immer zäher und verwandelt sich schließlich zu einem dicken Schaum aus Seifenwaben, die mit Xylol gefüllt sind. Die Zellwände können durch weiteren Xylolzusatz beliebig dünn gemacht werden, so daß der Schaum nun einige hundert Teile Xylol auf einen Teil Seifenlösung enthalten kann; man kann aus solchen Schäumen, welche bezüglich der Unbeweglichkeit ihrer Komponenten völlig Gallerten gleichen, scharfkantige Figuren herausschneiden, die ihre Gestalt monatelang bewahren, und solche Gallerten grenzen sich auch gegen Luft und gegen nicht mischbare Flüssigkeiten nicht mehr durch kugelige Oberflächen ab; ein Erhitzen des Schaumes genügt, um die Seifenlösung, die im erhaltenen Xylol-Seifenschaum die zusammenhängende Phase bildet, in die disperse Phase überzuführen. Der Schaum kann mit einem feuchten Tonklumpen verglichen werden, der plastisch ist und sich ebensowenig wie der Seifenschaum gegen die Luft durch eine kugelige Oberfläche abgrenzt. Solche Schaumbildungen finden sich auch in den Myelinformen (Abb. 14), in welchen sich oft aus der Zelle separierte Kolloide darstellen. Die aus Flüssigkeiten zusammengesetzten Schäume sind also als Emulsionsgallerten zu bezeichnen; ebenso sind die beim Konzentrieren emulsoider Lösungen entstehenden Gallerten Schäume, bei denen die Zellwände das Dispersionsmittel, der Zellenraum die disperse Phase bildet. Eine Verflüssigung der

Gallerte tritt ein, wenn Dispersionsmittel dazukommt, beim Austrocknen geht flüchtiges Dispersionsmittel verloren und die Gallerte nimmt fortwährend an Zähigkeit zu, weil die Schaumzellen immer kleiner und die Wände immer dünner werden. Trotz seiner Zähigkeit ist das lebende Zytoplasma als Flüssigkeit aufzufassen, denn das Kriterium für fest oder flüssig, die große innere Reibung und

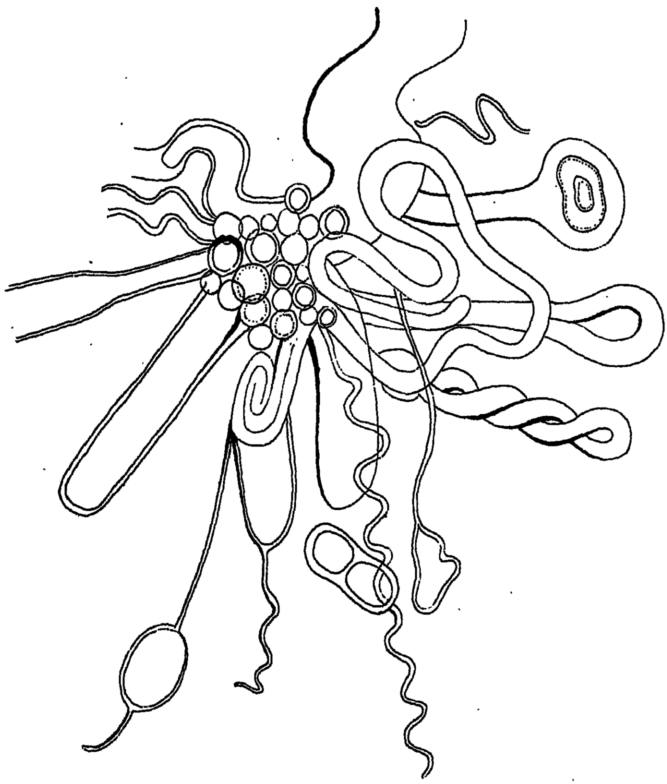


Abb. 14. Myelinformen.

das Fehlen einer Oberflächenspannung ist das einzige Kennzeichen für feste Körper; bei flüssigen Körpern dagegen ist die Oberflächenspannung so groß, daß sie die innere Reibung übertönt und zu kugeligen Oberflächen führt. Abgesehen davon, daß das isolierte Protoplasma sehr bald Kugelgestalt annimmt, sehen wir die Einschlüsse im Protoplasma meist Kugelform annehmen, und die Brownsche Bewegung können wir stets an Körnchen und Tröpfchen beobachten. Das Protoplasma stellt aber nicht nur eine

emulsionskolloide Lösung mit flüssigem Dispersionsmittel, sondern auch eine grobe Emulsion dar. Nun können aber die beiden Dispersoide leicht ineinander übergehen, zumal die flüssige lebende Substanz kann sich bei Vermehrung des Gesamtvolumens der dispersen Phase oder bei Verkleinerung des Dispersionsmittel-Volumens in eine Gallerte umwandeln, wie das vorher bei Seifenschäumen beschrieben wurde. Vermehrung des Dispersionsmittels oder Volumenverkleinerung der dispersen Phasen kann umgekehrt wieder eine Verflüssigung des Plasmas bewirken. Solche ab-

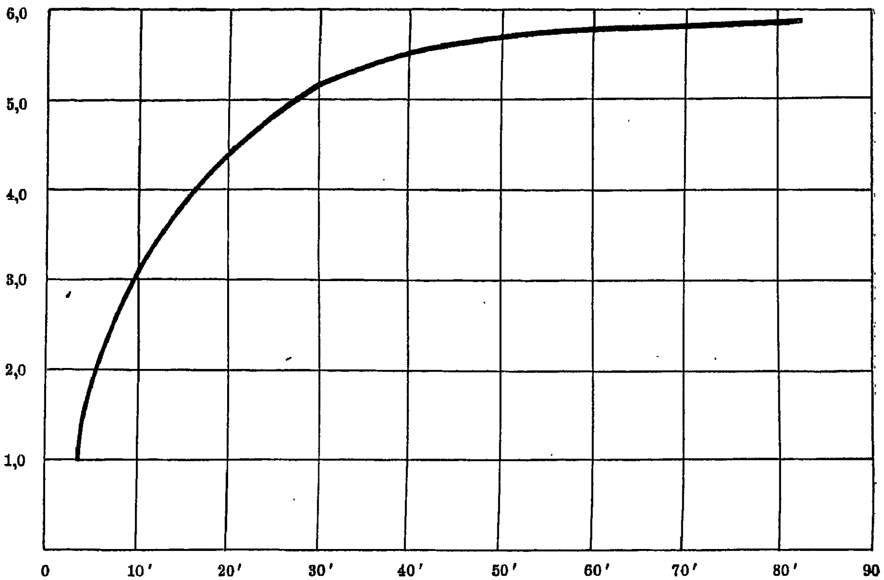


Abb. 15. Gewichtszunahme von Leimplatten bei der Quellung in Wasser (Abszisse: Zeit; Ordinate: Quellungswasser pro Trockengewicht = 1 gesetzt) (nach Hofmeister).

wechselnde Verflüssigung und Erstarrung der oberflächlichen Schicht hat Pfeffer bei Plasmodien beschrieben. Lepeschkin hält ebenso wie ich das Vorhandensein einer echten „Plasmahaut" nicht nur für unerwiesen, sondern sogar mit den Beobachtungen nicht übereinstimmend. Sicherlich hat es aber keine Berechtigung, der oberflächlichsten Schicht des Plasmas und der Vakuolen alle für die Zelle in Betracht kommenden Eigenschaften zuzuschreiben. Pfeffer stellte sich vor, daß die Plasmahaut eine festere, dichtere Struktur besitze als das übrige Plasma und sich ausbilde, wenn

das Plasma mit Wasser in Berührung tritt. Die osmotischen Eigenschaften der weitaus größeren Plasmamassen sollten identisch mit jenen von Leim- oder Gelatinegallerten sein (Abb. 15), während die Oberflächenschicht, welche den ganzen Stoffwechsel der Zelle bestimmt, von Molekularstärke sein könnte. Es war schon davon die Rede, wie man sich die Bildung solcher Verdichtungen, eines flüssigen körnchenfreien Saumes an der Plasmaoberfläche und rund um die Vakuole erklären kann, indem nach der Gibbsschen Regel die Körnchen von der Plasmaoberfläche nach dem Innern gezogen werden; jedoch kann es sich schon deshalb nicht um Ausbildung einer wirklichen Haut handeln, weil bei der Plasmolyse und deren Rückgang starke Volumveränderungen des flüssigen Protoplasmas erfolgen, welche eine bestehende Haut sprengen resp. dieselbe in Falten zusammenlegen müßten (Abb. 16). Überdies sieht man plasmolysierte Plasmastücke bei gegenseitiger Berührung zusammenfließen, was bei Vorhandensein einer Gallerthaut unmöglich wäre, und wenn sich beim Zusammentreffen artfremder Protoplasten eine „Haptogenmembran“ ausbildet, die ein Zusammenfließen unmöglich macht, so handelt es sich hier um disperse Phasen, die auf keinen Fall zu einem homogenen Gebilde zusammentreten können. Besonders bemerkenswert ist es, daß der Dispersitätsgrad der kolloiddispersen Phasen des Plasmas sich ändern, aus dem kolloiddispersen in den grobdispersen Zustand übergehen kann, welche Dispersitätsänderungen während des Zellebens sich sicherlich öfters vollziehen und beispielsweise besonders auffällig nach Reizung in Droseratentakeln beobachtet wurden, indem hier im vollkommen homogenen Plasma plötzlich Körnchen auftreten, Granula, Fibrillen usw. sichtbar werden, die früher nicht vorhanden waren. Besonders leicht ver-

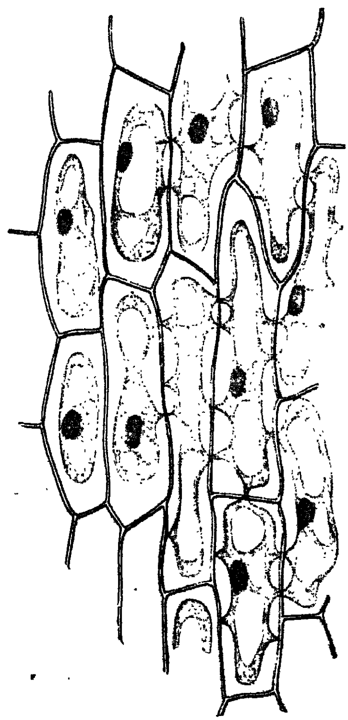


Abb. 16. Verschiedene Grade der Plasmolyse nach Hecht.

änderlich ist der kolloide Zustand des Zellkernes, wie das besonders deutlich nach den Beobachtungen von Huie[1]) im Zellkern von Drosera zu sehen ist, der zunächst spindelförmig, allmählich nach Reizung seine Form verändert, alsbald kugelförmig wird, dann zusammenschrumpft, bis er nach längerer Zeit wieder seine frühere Form annimmt. Nun werden emulsionskolloide Lösungen öfters durch Einwirkung verschiedener Entmischungsmittel wie Salze oder Alkohol auf Lösungen von Polysacchariden, Proteinen usw. erhalten; auch die Niederschlagsmembranen stellen solche übersättigte Lösungen dar, welche, ursprünglich flüssig, nach kürzerer oder längerer Zeit erstarren. Die Koagulation bildet eine poröse Masse aus, die von wassergefüllten Kanälen durchsetzt ist; die dadurch entstandenen Poren können nur verschlossen werden, wenn die Membran stets in Berührung mit der membranbildenden Flüssigkeit steht. Diese Erscheinung ist auch bei übersättigten Lösungen kristalloider Körper gegeben. Berühren sich äquimolekulare Lösungen der Membranbildner, so werden sie völlig zur Bildung eines flüssigen Niederschlags verbraucht, der bald koaguliert und durch dessen Poren die beiden Membranbildner gleichzeitig gegeneinander diffundieren, wobei in den Poren des Koagulats der Niederschlag entsteht. Waren dagegen die beiden Membranbildner nicht in äquimolekularen Lösungen vorhanden, so bleibt nach der Niederschlagsbildung noch einer der beiden Membranbildner im Überschuß zurück, er beginnt durch die Poren des Koagulats zu diffundieren und trifft auf den andern Membranbildner erst jenseits der Membran, die also an Dicke zunehmen muß. Eine solche Membran kann man beispielsweise durch Einwirkung von Silbernitrat auf Kochsalz erzielen, welcher Prozeß einen flüssigen, bald koagulierenden Niederschlag von Chlorsilber liefert. Analogien finden sich nun zwischen übersättigten Lösungen von Kristalloiden und Emulsoiden mehrfach, und die Erscheinungen, welche bei Fällungen von Alkohol in 20%iger Ammonsulfatlösung und von Ammonsulfatlösung in 20%iger Albumoselösung eintreten, verhalten sich sehr ähnlich: in beiden Fällen scheiden sich zunächst Tröpfchen einer übersättigten Lösung aus, die sich bei weiterem Zusatz der reagierenden Flüssigkeiten durch Wasserabgabe ins Innere vakuolisieren; sie sind jetzt so stark übersättigt, daß jede Mischung zu einer Erstarrung führt, die, je nachdem es sich um Kristalloid oder

[1]) Lily Huie, The quarterly Journ. of microscopical Science **39** (4), 387 (1892). E. Janson, Beih. z. bot. Centralbl. **27**, 154 (1920).

Emulsoid handelt, zu einem Haufwerk von Kristallen oder zu einem festen Schaume führt. Diese Niederschläge besitzen einen temporär flüssigen Charakter, der bei verschiedenen Eingriffen dem festen Zustand weichen kann, und auch die lebende Substanz kann analog als temporäre Flüssigkeit, als übersättigte emulsoide Lösung betrachtet werden. Solche Niederschlagsfiguren in Eiweißlösungen nach Salzzusätzen verschiedener Art finden sich z. B. in Fischers Werk „Bau und Fixierung der Protoplasten" beschrieben und ergeben oft Strahlungserscheinungen, die den karyokinetischen Figuren vollkommen entsprechen (Abb. 17).

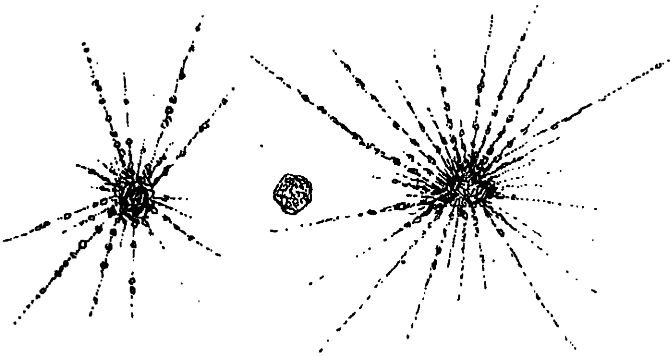


Abb. 17. Niederschlagsfiguren in Eiweißlösungen durch Salzzusätze nach Fischer.

Chemische Bestandteile. Über die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas sind wir ebensowenig genau orientiert wie über die Stoffverteilung. Es ist aus den angeführten Gründen nicht sehr wahrscheinlich, daß der Oberfläche qualitativ eine andere Zusammensetzung zukommt als der übrigen Protoplasmamasse, wenn man vielleicht von der wahrscheinlichen, an der Oberfläche bevorzugten Seifenbildung absieht. Wir sind noch immer auf die bekannte Reinkesche Analyse des recht reinen Protoplasmas des Plasmodiums von Fuligo varians angewiesen, in welchem zunächst 27 % der Trockensubstanz an Kalziumkarbonat gefunden wurde. Im Rest war enthalten:

40 % phosphorhaltige Proteide (wenig Nuklein, viel „Plastin"),
15 % Eiweiß und Enzyme,
2 % Xanthinbasen, Ammonkarbonat, Asparagin, Lezithin,
12 % Kohlehydrate (Zucker und Glykogen),
12 % Fett,

1,5 % Harz,
2 % Cholesterin,
0,5 % ameisensaurer, essigsaurer, oxalsaurer Kalk,
6,5 % Kali- und andere anorganische Salze, Phosphorsäure,
6,5 % unbestimmte Stoffe.

Wenn auch Eiweißstoffe und deren Derivate hauptsächlichsten Anteil am Aufbau des Protoplasmas nehmen, so spielen doch Lipoide und auch Kohlehydrate eine sicherlich ebenso wichtige Rolle, zumal Lezithin und Cholesterin, welche vielleicht gerade für die oberflächlichen Plasmaschichten und damit für die Permeabilitätsverhältnisse besonders ins Gewicht fallen. Übrigens sind alle diese Substanzen viel zu labil, als daß man mit Sicherheit ihr Vorhandensein nach dem Analysenergebnis beurteilen könnte; und weiter kann es sich bei solchen Analysen nur um eine ganz rohe Isolierung von Komplexen handeln, deren feinerer molekularer Zusammenhalt für die Lebensreaktionen des Protoplasmas sicherlich von Wesensbedeutung ist. Daß Strukturveränderungen sich vollziehen, kann man schon erkennen, wenn Wärme, Schwermetallsalze oder dergl. auf das Plasma einwirken; die Quantität der schon vorher im Plasma vorhandenen größeren und kleineren Körnchen vermehrt sich ungemein, die mikroskopische Heterogenität wird also stark vergrößert und die flüssigen Anteile erstarren, wobei jene wabenförmigen Strukturen zum Vorschein kommen, die auch an fixierten, gefärbten Objekten sich so schön zeigen und verschiedene Forscher zu der Anschauung verleitet hatten; es handle sich hier um Strukturen, die im lebenden Plasma präexistieren (Abb. 18). Das wesentliche hier aber ist, daß die Körnchen und erstarrten Partien irreversibel erstarrt sind, und mit diesen irreversiblen Zustandsänderungen müssen auch alle jene physiologischen Prozesse aufhören, welche an den Solzustand gebunden sind, es tritt mithin eine „Abtötung" der lebenden Substanz ein, wobei aber noch die rein enzymatischen Vorgänge, die sich unabhängig von der Lebensstruktur vollziehen, weitergehen können, wie das ja bei durch Kälte abgetöteten Pflanzenzellen, bei Dauerpräparaten und im Autolysengemisch der Fall ist. So wie die Koagulation ein Aufhören des aktiven Lebens bedingt, so tritt umgekehrt beim Absterben ebenfalls Koagulation ein. Die lebende Substanz zeichnet sich aber vor andern Emulsoiden durch ihre hervorragende Unbeständigkeit mit Bezug auf den emulsionskolloiden Lösungszustand aus: ein gründliches Zerreiben tötet sofort das Proto-

plasma eines Plasmodiums unter Koagulation, und besonders die oberflächlichen Plasmaschichten verhalten sich unbeständig und empfindlich gegen mechanische Eingriffe. Lepeschkin hat gefunden, daß ganz schwach saure Reaktion der Außenflüssigkeit Protoplasma besonders empfindlich gegen Deformationen macht, während ganz schwach alkalische Reaktion seine Resistenz vergrößert; demnach wirken OH-ionen der Koagulation der Plasmakolloide entgegen, während H-ionen dieselbe beschleunigen. Wir wissen ja, daß das Plasma eher die Tendenz hat alkalisch zu reagieren; natürlich gilt das nicht für eine Reaktion des Plasmas als solchen, denn die zahlreichen, sich hier abspielenden Reaktionen,

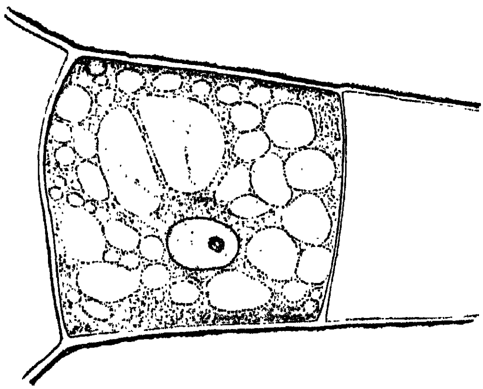


Abb. 18. Plasmastrukturen in der Basiszelle von Chelidonium.

werden verschiedene Indikatorreaktion besitzen, aber die Resultierende aller dieser Reaktionen ist mehr oder weniger alkalisch, und ganz schwach alkalische Reaktion wird dann den normalen Zustand des Plasmas festigen. So genügt es, einen Spirogyrafaden, dessen Protoplasma fast neutral reagiert, öfters hin und her zu biegen, um dessen baldiges Absterben zu veranlassen. Auch beim Übergang der Zelle aus dem Ruhezustand in jene der funktionellen Tätigkeit treten Quellungserscheinungen infolge eines Zudringens von Ionen aus dem Zellinnern ein. Man kann da nicht von einer Umwandlung des Gel in den Solzustand sprechen, aber doch von Zustandsveränderungen auf Kosten der Ionenverteilung, die ihrerseits mit Wasserverlagerung, Potentialdifferenzen usw. Hand[1]) in Hand geht. Lösungszustände und Lebensreaktionen der Bio-

[1]) E. Leblond, Compt. rend. de la soc. de Biol. 82, 1150ff. (1919).

kolloide stehen im engsten Zusammenhang[1]) und hängen ebenso wie die osmotischen Eigenschaften mit den chemisch-physikalischen Zuständen der Kolloidmembranen zusammen. Der Durchgang des Wassers z. B. durch semipermeable Membranen kann durch ungleiche Hydratation der Kolloide an verschiedenen Oberflächen bewirkt werden[2]), wie überhaupt Salze und Salzkonzentrationen Erstarrung und Quellung bei Gelatinen beeinflussen[3]) (Abb. 19). Da Czapek[4]) das Vorhandensein eines Oleathäutchens an der Plasmaoberfläche nachgewiesen hat, dürfte es naheliegen, anzunehmen, daß die OH-ionen die Seifenbildung begünstigen, H-ionen dagegen verhindern; da aber Seife als verunreinigende Substanz in dem Lipoidfilm des Plasmas dessen Oberflächenspannung erhöhen muß, so wird eine Aufhebung des normalen Plasmazustandes durch saure Umgebung bewirkt werden können. Die Koagulation der lebenden Substanz erfolgt aber auch selbständig, ohne mechanische Eingriffe von außen durch Verminderung oder Aufhören der Stoffwechselvorgänge, ohne daß der Tod eintritt, also ohne daß diese Koagulation irreversibel wird. Es macht überhaupt den Eindruck, als ob vornehmlich hinreichende Aktivität in der Neubildung von Stoffwechselprodukten die lebende Substanz im Zustand der emulsoiden Lösung erhielte. Das ist der Fall in allen Dauerstadien der Pflanze, also bei Samen, Sporen, winterlichen Magazinierungen. Schon die reichliche Bildung von komplexen Kohlehydraten, die kolloid abgelagert werden, beweist die Tendenz des Plasmas, in den vorübergehenden Gelzustand überzugehen. Dasselbe ist beispielsweise bei niederen Organismen der Fall, die unter dem Einflusse ungünstiger Lebensbedingungen eben durch dieselbe Eigentümlichkeit in den zeitweisen reversiblen Gelzustand übergehen können, in welchem wohl nicht das Leben als solches gehemmt ist, dagegen die Äußerungen des aktiven Lebens, also in erster Linie die als Wachstum und Vermehrung zutage tretenden Zellteilungen. So wissen wir, daß schon Entzug von Sauerstoff auf vergärbarem Substrate die Hefe nicht an der Fortführung ihrer

---

[1]) E. Lenk, Bioch. Zschr. **73**, 15 (1916).

[2]) E. B. Meigs, Amer. Journ. of Physiol. **38**, 456 (1915).

[3]) W. O. Fenn, Journ. of Biol. Chem. **33**, 279 (1918); W. v. Moellendorff, Kolloid-Zsch. **23**, 158 (1918).

[4]) F. Czapek, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen, Jena 1911; s. dagegen H. M. Vernon, Biochem. Zschr. **51**, 1 (1913); W. Lepeschkin, Koll.-Zschr. **13**, 185 (1913); N. K. Koltzoff, Anatom. Anzeiger **41**, 201 (1912).

Stoffwechselprozesse hindert, daß aber mit der Zeit Wachstum und Vermehrung ausbleibt. Wir können also vielleicht die durch äußere und innere Bedingungen beeinflußte größere oder geringere Lebensaktivität als hervorgerufen durch einen vorübergehenden Übergang von mehr oder weniger ausgedehnten Plasmapartien

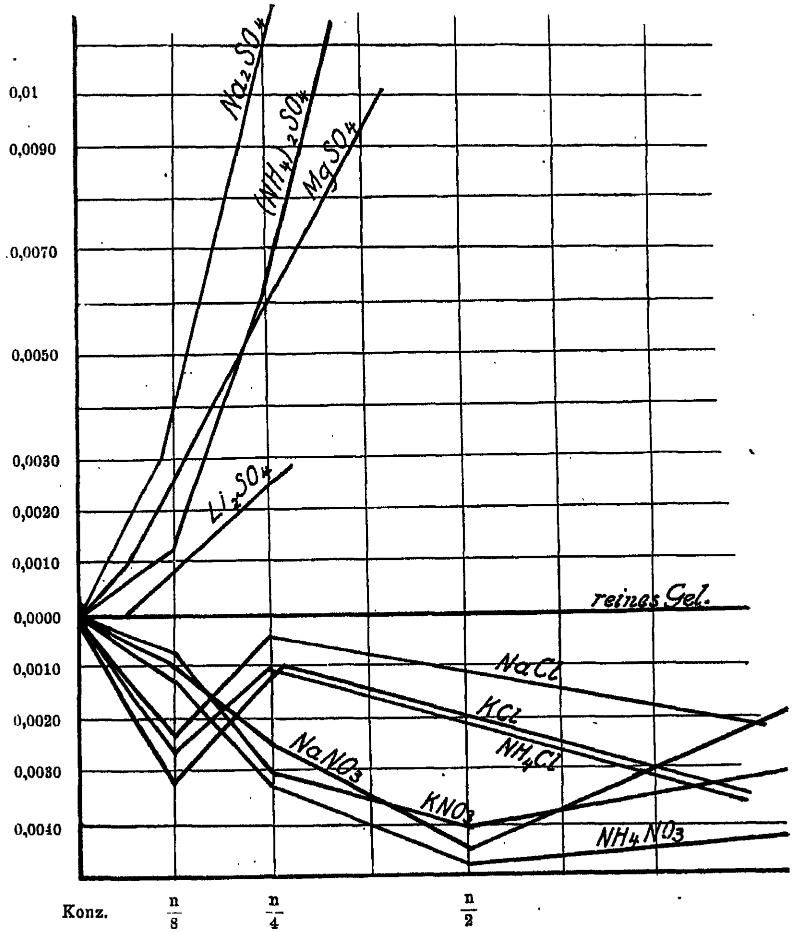


Abb. 19. Über den Einfluß der Salze und Salzkonzentration auf Erstarrung und Quellung der Gelatine (nach Schroeder).

in den Gelzustand ansehen. Vielleicht vollzieht sich überhaupt auch im normalen Stoffwechsel dauernd Koagulation und Neubildung der flüssigen Phasen im Plasma, und wir mögen die kolloiden Ausscheidungen der Stärke, des Holzes, der Zellulose,

der Pektine usw. als ein Produkt dieser Koagulationsvorgänge ansehen. Gerade diese große Labilität der lebenden Substanz bezüglich des flüssigen Zustandes läßt die Lepeschkinsche Analogie mit den übersättigten Lösungen, aus denen ja ebenfalls durch Erschütterung, durch Impfen mit gleichgearteter Substanz usw. feste Teilchen ausgeschieden werden, als recht plausibel erscheinen. Dagegen ist die Lepeschkinsche Anschauung nicht haltbar, nach welcher die Beschaffenheit der oberflächlichen Plasmaschicht von derjenigen des inneren Protoplasten nicht verschieden ist; qualitativ ist allerdings kein Unterschied vorhanden, insofern, als das Protoplasma eben durchaus von Eiweißkörpern, Lipoiden, Kohlehydraten, Mineralstoffen und Wasser gebildet ist, aber der Zustand dieser Substanzen ist eben an der Oberfläche ein verschiedener als im Innern, vor allem dadurch, daß die Seifenbildung hier bevorzugt ist; es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß man sich die Bildung eines faktischen „Häutchens" an der Oberfläche nicht vorstellen darf, und daß damit alle Vorstellungen, die einmal nur das Eindringen von in der „Lipoidhaut" löslichen Substanzen gestatten, anderseits das Eindringen von in Wasser löslichen Stoffen wie Zucker, Mineralsalzen nur auf Grund einer „Mosaikstruktur" erklären können, hinfällig werden.

Von den das Protoplasma zusammensetzenden Stoffen wollen wir zunächst die Lipoide näher betrachten. Wir fassen mit Ivar Bang[1]) als Lipoide alle jenen Zellenbestandteile zusammen, die durch Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol usw. extrahiert werden können. Alle diese Stoffe, wiewohl chemisch sehr verschiedene Substanzen, Fett, Cholesterin, Lezithin darstellend, bilden in der Zelle einen physiologisch einheitlichen Komplex. Wir können diese Lipoide einteilen in die Fette, die Sterine und die Phosphatide. Die Fette sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glyzerin und der höheren Fettsäure, besonders Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Durch Hydrolyse können die Fette in ihre Bestandteile zerlegt werden, und tatsächlich sind auch die Fette des Zellinhaltes kaum jemals Neutralfette, sondern stets mit freien Fettsäuren gemischt; nur der Zellkern scheint gänzlich fettfrei zu sein, so weit man aus den mikrochemischen Reaktionen mit Überosmiumsäure oder Alkannatinktur schließen kann. Besondere Bedeutung kommt aber den mit Basen gewonnenen Verseifungsprodukten der Fette,

[1]) J. Bang, Chemie und Biochemie der Lipoide, Wiesbaden 1911.

den Seifen zu, insbesondere den in Wasser kolloid löslichen Alkaliseifen. Das Vorkommen freier Fettsäuren in den Lipoiden des Plasmas kann nicht überraschen, da die verschiedensten Agentien, besonders Lipasen, die Verseifung bewirken. Sehr wichtig ist das ständige Vorkommen der zyklisch konstituierten Alkohole, der Phytosterine, in den Fetten, wenn die Beträge auch nur Zehntelprozente ausmachen und nur in Ausnahmsfällen (Erbsenfett) bis auf 5 % hinaufgehen. Den Fetten in ihrer Konstitution sehr nahe stehen die phosphorhaltigen Lezithine, deren Molekül den Komplex einer Ammoniumbase, des Cholins, enthält. Diese Base ist in den Lezithinen verbunden mit einem Glyzerinester, der sich von einer Glyzerinphosphorsäure $C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ O \cdot PO(OH)_2 \end{cases}$ in der Weise ableitet, daß in die beiden noch nicht esterifizierten Hydroxylgruppen des Glyzerins Reste von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren eintreten, so z. B. Stearin-Lezithin $C_3H_5 \begin{cases} O \cdot COC_{17}H_{35} \\ O \cdot COC_{17}H_{35} \\ O \cdot PO(OH)_2 \end{cases}$. Unter der Einwirkung verdünnter Säuren oder Laugen wird dieses Lezithin in Cholin und Distearylglyzerinphosphorsäure gespalten, die nun weiter in Stearinsäure (resp. eine andere damit gepaarte Fettsäure) und Glyzerinphosphorsäure (und weiter in Glyzerin und Phosphorsäure) zerfällt. Die Verbindung dieses Komplexes mit Cholin wird als eine Art Ester aufgefaßt, und mit Berücksichtigung des Umstandes, daß das natürliche Lezithin optisch aktiv ist und dasselbe auch für die durch Hydrolyse daraus gebildete Glyzerinphosphorsäure gilt, kann geschlossen werden, daß der Phosphorsäure-Cholinkomplex sich in α-Stellung befindet. In der folgenden Formel ist mit R und R_1 die jeweilige Fettsäure bezeichnet:

$CH_2 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$	(Glyzerinphosphorsäure, in esterartiger Verbindung mit Cholin)
$\cdot$	
$CH \cdot O \cdot COR$	(Fettsäurerest, esterartig mit dem Glyzerin verbunden)
$\cdot$	
$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot R(R_1)$	(Der gleiche, oder ein anderer Fettsäurerest als oben esterartig mit Glyzerin in Verbindung)

Die Lezithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Substanzen, die in Fetten löslich sind und in Wasser schleimig aufquellen, mit Metallsalzen bilden sie Doppelverbindungen; auch die komplexen Verbindungen, welche dem Lezithin ähnlich, aber von ihm verschieden sind, lassen sich mit Wasser durchfeuchten und

enthalten Glyzerinphosphorsäure in Verbindung mit einem basischen Radikal und mit Fettsäureresten. Alle diese Verbindungen werden als Phosphatide zusammengefaßt. Erlandsen[1]) unterscheidet die Phosphatide nach dem Atomverhältnis von Stickstoff zu Phosphor in Monoamido-Monophosphatide N : P = 1 : 1, Monoamido-Diphosphatide N:P = 1 : 2, Diamido-Monophosphatide N:P = 2:1 und Diamino-Diphosphatide N:P = 2:2. Die eigentlichen Lezithine sind also Monoamido-Monophosphatide. Im übrigen können auch vom Cholin verschiedene stickstoffhaltige Komponenten enthalten sein, und bei vielen ist ein beträchtlicher Gehalt an Kohlehydraten festgestellt worden, der entweder auf einer chemischen Bindung oder auf einer physikalischen Adsorption beider beruht[2]). Bei allen diesen Isolierungen und Bestimmungen fällt aber der Umstand sehr ins Gewicht, daß das Lezithin autoxydabel ist und daß bezüglich der Art der vorhandenen Fettsäuren beträchtliche Unsicherheit herrscht; dadurch aber wird auch das Urteil unsicher, ob Lezithin ein ursprünglicher Zellbestandteil ist. Unsicher ist es auch, in welcher Form es in der Zelle vorliegt. Was den Kohlehydratgehalt anlangt, so sind aus Pflanzen mit ein und derselben Methode sowohl kohlehydratfreie wie solche mit 16% Kohlehydrat isoliert worden. Ferner liegen Verbindungen der Lezithine mit Eiweiß, die Vitelline und Lezithalbumine vor. Den Phosphatidgehalt des Chlorophylls hat zuerst Hoppe-Seyler erwiesen, und Stoklasa[3]) hat gezeigt, daß der Phosphatidgehalt in den Blättern in dem Maße zunimmt, in welchem sich die Chloroplasten vermehren, das phosphatidreichste Organ ist das Pollenkorn, wie überhaupt der Phosphatidgehalt je nach dem Organ und nach der Art des Organismus wechselt. Die meisten Pflanzenphosphatide sind sicher von den tierischen sehr verschieden, indem sie gewöhnlich Zuckerarten zu stabilen Komplexen mit dem Phosphatidmolekül vereinigt enthalten. Ein für den Phosphorstoffwechsel besonders wichtiges Phosphatid

---

[1]) A. Erlandsen, Undersögelser over Hjertets fosfatider, Kopenhagen 1906.

[2]) Moruzzi, Zschr. f. physiol. Chem. **55**, 352 (1908); MacLean, ebenda **59**, 223 (1909); Schumow-Simanowski, Sieber, ebenda **49**, 50 (1906), Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3753 (1904); Willstätter u. Lüdecke, O. Lehmann, Verh. d. d. physik. Ges. **10** (1908); W. Koch, Zschr. f. physiol. Chem. **37**, 181 (1903), Chem. Centralbl. 1907, I; Porges, Neubauer, Biochem. Zschr. **7**, 153 (1908); Long, Journ. of chem. amer. soc. **30** (1908); Long, Gephart, ebenda **30** (1908); Ehrenfeld, Zschr. physiol. Chem. **56**, 89 (1908).

[3]) J. Stoklasa, Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls, Dresden 1913; Ber. d. d. bot. Ges. **27**, 10 (1909).

ist das Phytin, das als Inositphosphorsäure aufzufassen ist[1]). Nach Schimper ist die Umwandlung der anorganischen Phosphate in Phosphorverbindungen innerhalb der Blätter an die Tätigkeit des Lichtes gebunden und findet nur im Lichte statt, wobei wahrscheinlich Phytin gebildet wird; das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure, der Formaldehyd, würde ein direktes Kondensationsprodukt mit Phosphorsäure bilden, und so wäre die Anhydro-Oxymethylen-Diphosphorsäure als phosphororganische Reservesubstanz der Chlorophyllpflanzen ein Formaldehydderivat. Nun spaltet aber das Phytin bei der Zerlegung außer Phosphorsäure nur Inosit, keinen Formaldehyd ab, auch bei der enzymatischen Spaltung durch Phytase entsteht Inosit, zudem gelang es Neuberg[2]), Inosit in Furfurol überzuführen, mit Hilfe dieser Probe also den vorgebildeten Inositring direkt im Phytinmolekül nachzuweisen, so daß die Auffassung Neubergs zu Recht bestehen dürfte, der im Phytin einen präformierten Inositring annimmt und es von einer Polyphosphorsäure ableitet. Das Phytin dürfte das erste Produkt der Umwandlung der anorganischen Phosphorsäure in organische Verbindungen, besonders in Nukleoproteide sein. Auch das Phytin ist leicht oxydabel und äußerst leicht veränderlich, es verhält sich wie ein Inositester der Phosphorsäure.

Jedenfalls bilden die Phosphatide[3]) eine Stoffgruppe, welche verwandtschaftliche und vermittelnde Beziehungen zu Fetten, Kohlehydraten und anorganischen Salzen erkennen läßt, und deshalb faßt man auch die Fette und Phosphatide trotz der weit auseinanderliegenden chemischen Eigenschaften mit den Sterinen zur Gruppe der Lipoide zusammen, die als Bestandteil jeder Zelle in deren Stoffhaushalte jedenfalls eine wichtige Rolle spielen. Phytosterine, welche ebenso wie der wichtigste Vertreter der Sterine im Tierkörper, das Cholesterin, eine Reihe schöner Farbenreaktionen zeigen, stehen in verwandtschaftlicher Beziehung zum Reten, einem Terpenkohlenwasserstoff; die Phytosterine erscheinen meist nicht, wie das Cholesterin, an Fettsäuren gebunden und finden sich auch als Effloreszenzen der Zelle, als oberflächliche Sekrete an Stengeln und Blättern als „Wachsbelag" und im Korkgewebe der Rinde. Palladin[4]) sieht in den Lipoiden, deren

[1]) M. A. Jegorof, Bioch. Zschr. **42** (1912).
[2]) Neuberg, Bioch. Zschr. **5** (1907), **9** (1908).
[3]) A. Windaus in Abderhaldens Biochem. Handlexikon III.
[4]) W. Palladin, Biol. Zschr. **18**, 151 (1909).

wichtige Rolle bei der Atmung er festgestellt hat, den „Kitt“ der Plasmamembran, welcher im lebenden Plasma die verschiedensten Stoffe zu einem Ganzen vereinigt. Die Sterine besitzen die gemeinsame Eigenschaft, daß sie hochmolekulare, ungesättigte, wasserstoffreiche Alkohole darstellen, die in bezug auf das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoffatomen den Polyterpenen nahestehen und mit konz. Schwefelsäure sowie mit einigen anderen Reagentien schöne Farbenreaktionen liefern und auf Saponine entgiftend einwirken. Von den Phytosterinen ist das aus Weizen- und Roggenkeimlingen darstellbare Sitosterin am genauesten untersucht, und auch die meisten andern, im Pflanzenreich gefundenen Sterine dürften Sitosterin $C_{27}H_{46}O$ gewesen sein; eine eigenartige Gruppe von Sterinen, die sich weder im Tierreich noch bei höheren Pflanzen vorfinden, enthalten die Pilze. Nebst den Lipoiden spielen die Eiweißstoffe im Plasma die größte Rolle, und man wollte diese ja früher als die einzigen für den Lebensprozeß in Betracht kommenden Konstituenten desselben ansehen.

Die Eiweißkörper oder Proteine zeichnen sich vor den anderen komplexen Konstituenten des Protoplasmas durch den Besitz von Stickstoff aus, der neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel im Eiweißmolekül enthalten ist. Sie setzen sich der Hauptsache nach aus bestimmten, der aliphatischen, zyklischen und heterozyklischen Reihe angehörigen α-Aminosäuren zusammen, die je mit Karboxyl- und Aminogruppe, also als Säureamide verknüpft sind. Diese Verkettungsweise, die Polypeptidform, ist seit den epochemachenden Forschungen E. Fischers und seiner Schule heute genau bekannt, und es ist auch schon gelungen, sehr hochgliedrige Polypeptide synthetisch darzustellen, welche bereits alle Eigenschaften der nativen Eiweißstoffe zeigen. Die im Protoplasma mit anderen Stoffgruppen zum Protoplasmakörper vereinigten Eiweißstoffe nennt man Proteide: sie sind also nicht Proteine im engeren Sinn, sondern zusammengesetzte Eiweißkörper. Außerdem finden sich im Protoplasma eiweißartige Spaltungsprodukte der Proteine und deren Derivate, die Albumosen, Peptone usw., die den künstlichen Polypeptiden an die Seite zu stellen sind, jedoch des kolloiden Charakters entbehren. Gerade der kolloide Charakter der Eiweißstoffe ist für ihr Vorhandensein in der lebenden Substanz von Wichtigkeit; zwischen den echten Kolloiden und den Kristalloiden bilden sie einen Übergang; ein Teil von ihnen zeigt alle Eigenschaften der Kolloide, erscheint aber in

wohlausgebildeten Kristallen. Alle Eiweißkörper können ferner leicht zum Gerinnen (Koagulieren) gebracht werden: das geschieht durch Temperaturerhöhung, durch den Einfluß von Metallsalzen oder auch durch Schütteln, und zwar werden die schwer löslichen Globuline im letzteren Falle leichter koaguliert als die leichter löslichen Albumine; auch sonstige chemisch ganz indifferente Einflüsse, wie Wasserverdunstung, Berührung mit porösen Substanzen usw. können schon die Neigung hervorrufen, sich in Form feinster quellbarer Membranen und Partikelchen unlöslich auszuscheiden. Diese Neigung zur Porenadsorption ist speziell für die Enzyme charakteristisch, welche durch Schütteln mit Kaolin oder anderen porösen Substanzen dauernd inaktiviert werden können. Andererseits können die Eiweißstoffe selbst adsorbieren und dadurch an sich unlösliche Stoffe in Lösung halten, so Lezithin, Kalkseifen, anorganische Salze, welche dadurch selbst kolloiden Charakter annehmen, Eiweißstoffe werden ihrerseits in eiweißhaltigen Flüssigkeiten gelöst, in denen sie an sich unlöslich sind; dadurch eben sind die Eiweißstoffe wie sonst keine andere Substanz befähigt, am Aufbau des Protoplasmas mit seiner eigenartigen halbflüssigen Konsistenz hauptsächlichen Anteil zu nehmen. Wie anderen Kolloiden kann auch diesen der kolloide Charakter irreversibel genommen werden, was als Denaturierung bezeichnet wird. So ist die Hitzekoagulation und jene durch Schwermetallsalze irreversibel, während die durch Alkali- oder Erdalkalisalze bewirkten durch Wasserzusatz rückgängig werden; die letztere ist eine rein physikalische, die erstere eine chemische, durch Verbindungen oder Umlagerungen bewirkte Veränderung. Das kolloidchemische Studium der Eiweißkörper ist von F. Hofmeister und seiner Schule begonnen, in der letzten Zeit namentlich durch die hervorragenden Arbeiten Wo. Paulis[1]) und seiner Schule gefördert worden. Für die Pflanzenzelle besitzen namentlich die Globuline Bedeutung, während die in Wasser und in verdünnten Salz-, Säure- und Alkalilösungen löslichen Albumine zurücktreten; übrigens sind diese meist mit den Globulinen vergesellschaftet und es spricht manches dafür, daß sie bei mäßigem Erwärmen in Globuline übergehen können. Die Globuline sind in reinem Wasser unlöslich, in Salzlösungen löslich, sie finden sich namentlich in Pflanzensamen als

[1]) Wo. Pauli und H. Handovsky, Hofm. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, Biochem. Zschr. **18**, **24**, Koll. Zeitschr. **4**, **5** (1910), Ergebn. d. Physiol. seit 1906, Naturwiss. **8**, 911 (1920).

Reservestoffe, das Edestin ist auch kristallisiert erhalten worden, im Endosperm von Rizinus kann man häufig Eiweißkristalloide, in der Kartoffel Vitellinkristalle zwischen den Stärkekörnern wahrnehmen. Ihre Fällbarkeit durch Säuren und Löslichkeit in Alkalien beruht darauf, daß sie selbst Säuren sind, die gegen Lackmus sauer reagieren; ihre Löslichkeit in Salzen hängt damit zusammen, daß sie als amphotere Elektrolyte mit beiden Ionen des Salzes zusammentreten können, es hängt aber auch sehr von der Konzentration der benutzten Salzlösung ab, ob die Verbindung zustandekommt, dasselbe Salz kann bei geringer Konzentration das Globulin auflösen, bei höherer ausfällen, auch sie halten Lezithin und Phosphate sehr leicht aus Flüssigkeiten und Geweben fest. Das Verhalten gegen aussalzende Neutralsalze ist nach Osborne[1]) je nach der Art des Globulins sehr verschieden und für die Art charakteristisch, wie sich überhaupt die Samenglobuline artspezifisch verhalten und je nach der näheren oder entfernteren Verwandtschaft der betreffenden Pflanzen kleinere oder größere Differenzen aufweisen. Durch Kochen ihrer neutralen Lösungen wird gewöhnlich nur ein kleiner Teil koaguliert, während eine vollständige Gerinnung nur durch beträchtliche Mengen Säure, da aber auch in der Kälte bewirkt werden kann. Die Pflanzenglobuline werden ferner sehr leicht in neutralen Flüssigkeiten denaturiert, können aber dabei in Alkalien und Säuren noch leicht löslich sein. Neben den Globulinen finden sich in den meisten Samen auch Eiweißkörper, die in Wasser löslich sind und sich bei Dialyse salzhaltiger Extrakte nicht ausscheiden wie die Globuline, im Gegensatz zu diesen aber durch Hitze koaguliert werden können. Es sind Albumine, die aber zum Unterschied von der tierischen durch Ammonsulfat, Magnesiumsulfat, Kochsalz ausgesalzen werden können, an ihnen haftet stets die Diastase des Samens ebenso wie das Rizingift in Rizinussamen an sie gebunden oder durch sie repräsentiert ist; das Albumin ist aber nicht Bestandteil des im Samen vorliegenden Reservematerials, sondern Bestandteil des Embryos. Außer dem kristallisierten Vitellin ist auch das Globulin der Paranuß, das Edestin des Hanfsamens, die Globuline des Rizinus- und Leinsamens kristallisiert erhalten worden. Von den Aminosäuren ist ein besonders hoher Gehalt an Arginin (α-Amino-δ-guanidinvalerian-

[1]) Osborne, Americ. chem. Journ. **14**, 663 (1892), Zschr. f. physiol. Chem. **33** 240 (1901). Weitere Literatur in Abderhaldens Biochemische Arbeitsmethoden, Berlin-Wien 1910, II, 270.

säure) bemerkenswert, ferner der hohe Gehalt an Glutaminsäure (α-Aminoglutarsäure); sie enthalten ferner alle Tryptophan (β-Indol-α-Aminopropionsäure) und Cystin (Di-β-thio-α-aminopropionsäure). Von den übrigen Aminosäuren, die in wechselnden Mengen auftreten, seien genannt: Glykokoll (Aminoessigsäure), Alanin (α-Aminopropionsäure), Valin (α-Amino-iso-Valeriansäure), Leuzin (α-Amino-isobutylessigsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Prolin (α-Pyrrolidinkarbonsäure), Phenylalanin (β-Phenyl-α-Aminopropionsäure), Tyrosin (β-Hydroxyphenyl-α-aminopropionsäure), Histidin (β-Imidazol-α-aminopropionsäure), Lysin (α, ε-Diaminokapronsäure). In dem Keimling des Weizenkornes ist neben einem Albumin noch ein Globulin enthalten und im Endosperm zwei eigenartige, alkohollösliche Eiweißkörper, das Gliadin und das Glutenin, die zusammen das Gluten- oder Klebereiweiß bilden. Das Gliadin, welches an und für sich im Wasser unlöslich ist, bildet mit wenig Säure oder Base wasserlösliche Salze, in Wasser oder in sehr verdünntem Alkohol suspendiert, wird es beim Kochen koaguliert, in starkem Alkohol aber auch beim Kochen nicht verändert. Aus seiner Lösung in Natronlauge wird es durch Natriumbikarbonat vollständig ausgefällt, bei seiner Hydrolyse entsteht überwiegend Glutaminsäure und Prolin, dagegen ist kein Lysin, Arginin und Glykokoll enthalten. Nach Osbornes Vorschlag wird das Gliadin mit den ihm nahestehenden Getreideeiweißarten unter der Gruppe Prolamine zusammengefaßt. Außer den Prolaminen des Weizens und Roggens gehören sicher das Hordein aus der Gerste, das Zein aus Mais, das Avenin aus Hafer, welches viel Schwefel enthält, die Eiweißkörper aus Reis, Kartoffel, Yamwurzel und Spargel hierher.

Von größerer Wichtigkeit als die genannten sind die Proteide, Eiweißkörper, welche mit nicht eiweißartigen Komponenten, der „prosthetischen Gruppe“, zu einem größeren Komplex zusammengefügt sind, besonders die Phosphoproteide, Nukleoproteide und Glykoproteide, von denen namentlich die Nukleoproteide als Bestandteile des Zellkernes unser Interesse in Anspruch nehmen.

Reich an Nukleoproteiden sind besonders die Vegetationspunkte, bezw. embryonalen Zellen der Pflanze, da in ihnen die Kernmasse quantitativ vorwaltet, daher sind auch die Asomatophyten, die zeitlebens ihren embryonalen Zustand bewahren, reich an Nukleoproteiden. Sie fehlen keinem Zellkern, sind aber auch

Bestandteile des Plasmas[1]). Beim Wachsen des embryonalen Gewebes findet Vermehrung der Nukleoproteide statt, und die Phosphatide des Protoplasmas liefern das Material zur Bildung der Nukleinsäure; der Aufbau von Nukleoproteiden findet in allen wachsenden Zellen statt. Nach Zaleski stellen die Nukleoproteide[2]) formative Stoffe dar, die am Aufbau des Protoplasmas beteiligt sind; sie sind durch ihre relative Stabilität charakterisiert, die sich hauptsächlich im Hungerzustande des Organismus äußert. Diejenigen Stoffe, welche im Hunger zuerst abgebaut werden, haben als Nahrungsstoffe, jene, welche dabei erhalten bleiben, als konstitutive Bestandteile des Protoplasten zu gelten; indessen handelt es sich hier nur um eine relative Stabilität, die Zelle kann geraume Zeit an ihrem eigenen Leibe zehren und das Konstitutionsmaterial als Reservematerial benutzen. Namentlich in wachsenden Zellen ist das der Fall, die sich anderen gegenüber gewissermaßen als Parasit dem Wirt gegenüber verhalten und Stoffe aus absterbenden Zellen in ihre lebende Substanz übergehen lassen. Auch die Verteilung der Nukleoproteide (Zaleski) spricht dafür, daß sie formative Stoffe der Zelle darstellen. So enthalten:

	Nukleoproteid-P_2O_5 in % der Trockensubstanz
Weizenkeime	0,336
eintägige Keime von Vicia faba	0,296
Knospenblätter von Tilia	0,199
Knospen von Tilia	0,169
Spitzen von Vicia faba	0,167
fünftägige Keimlinge von Zea Mays ohne Endosperm	0,136
zehntägige Achsenorgane von Vicia faba	0,074
Erbsensamen	0,074
Samen von Vicia faba	0,063
Blätter von Helianthus annuus (August)	0,061
Blätter von Tilia	0,056

	Nukleoproteid in % von Gesamt-P_2O_5
Weizenkeime	12,1
Knospen von Tilia	8,8
Erbsensamen (unreif)	3,5
Zwiebel von Allium Cepa	3,0

[1]) Sammelreferat betr. die Chemie des Zellkerns von Andre Pratje, Biol. Centr.bl. **40**, 88 (1920).

[2]) Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges. **29**, 148 (1911).

Den Nukleoproteiden, dem prozentisch hauptsächlichsten Kernmaterial, aus diesem Grunde eine besondere Rolle als Träger des Lebens oder der Vererbung zuzuschreiben, ist jedoch falsch. Eiweißstoffe und Proteide stellen sicherlich die hauptsächlichsten Komponenten der lebenden Substanz dar, aber im Aufbau des Plasmakörpers nehmen die Lipoide einen ebenso wichtigen Platz ein; dafür spricht ihre Verteilung und die intravitale Stabilität dieser extrazellulär so leicht veränderlichen Substanzen: auch die Sterine gehören zu den konstitutiven Bestandteilen des Protoplasten, in welchem sie auch als Träger der lebenswichtigen Mineralstoffe fungieren. Die Verschiedenheit in den spezifischen Funktionen der einzelnen Zellen hängt z. T. auch mit der Verschiedenheit in der Konstitution der Baustoffe zusammen, und nach Zaleski gehen während des Wachstums der Spitzen von Vicia Faba qualitative Veränderungen in der Zusammensetzung der Nukleoproteide vor sich, auch im ruhenden und sich teilenden Kern verändert sich der Aufbau der Nukleoproteide. Es vereinigen sich physikalische und chemische Momente, um die Lokalisation der einzelnen heterogenen Reaktionen in der Zelle verständlich zu machen, denn sicherlich ist dieselbe keine räumliche, etwa durch eine Wabenstruktur, sondern durch die chemische und physikalische Ungleichwertigkeit in den einzelnen Teilen des Protoplasten bedingte[1]).

Der wichtigste, nicht eiweißartige Bestandteil der Nukleoproteide ist die Nukleinsäure. Die Konstitution der Nukleinsäure, welche Phosphor und Stickstoff, aber keinen Schwefel enthält, ist der Hauptsache nach aufgeklärt. Die Spaltungsprodukte derselben (reine Nukleinsäure wurde aus Heringsperma und Thymusdrüse gewonnen) sind Phosphorsäure, die Alloxurbasen Guanin (2-Amino-6-Oxypurin) und Adenin (6-Aminopurin) und die Pyrimidinbasen Cytosin, Thymin und neben Pentose- auch Hexosegruppen (die Pentose wurde in manchen Nukleinsäuren als d-Ribose erkannt)[2]). Die echte Nukleinsäure ist eine vierfache Metaphosphorsäure (HPO_3), die ähnlich der Glyzerinphosphorsäure an jedem Phosphoratom

---

[1]) Osborne u. Harris, Zschr. f. physiol. Chem., **37** (1903), Petit, Compt. rend., **111** (1893), W. Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges., **25** (1907), Altmann, Arch. f. Physiol., 1889, Kossel, Zschr. f. physiol. Chem., 1879, 1882, Galeotti, Ruppel, Zschr. f. physiol. Chem., **25**, **26** (1899).

[2]) P. A. Levene und W. Jacobs, Ber. d. d. Chem. Ges. **42**, 1198, 2102, 2469, 2474, 3247 (1909), **43**, 3142 (1910).

eine Hexosegruppe enthält, an die dann je ein Molekül Pyrimidinbase, nämlich Guanin Adenin, Cytosin und Thymin gebunden ist. Der Zerfall der Nukleinsäure läßt sich durch folgende Gleichung versinnbildlichen:

$$\underset{\text{Nukleinsäure}}{C_{43}H_{57}N_{15}O_{30}P_4} + 8\,H_2O + O_2 = \underset{\text{Guanin}}{C_5H_5N_5O}$$

$$+ \underset{\text{Adenin}}{C_5H_5N_5} + \underset{\text{Thymin}}{C_5H_6N_2O_2} + \underset{\text{Cytosin}}{C_4H_5N_3O} + \underset{\text{Hexose}}{4\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{4\,HPO_3}$$

Die Isomeriemöglichkeiten sind hier schon durch die Zahl und Anordnung der Bestandteile vervielfacht, dazu kommt noch, daß diese verschiedenartig gebauten Nukleinsäuren mit sehr verschiedentlich zusammengesetzten Eiweißkomponenten zum Nukleinkomplex zusammentreten können, und daß dieser Komplex nun noch einmal mit einem oder mehreren Eiweißmolekülen sich zum Nukleoproteid in millionenfacher Anordnung vereinigen kann. So existieren vielleicht für jeden Zellkern spezifisch gebaute Nukleoproteide, und das Molekulargewicht der Nukleinsäuren allein steht dem der Albumosen nahe. Die Salze der Nukleinsäure besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft Gallerten oder schleimartige Lösungen zu bilden. Die Nukleinsäure aus Weizenembryonen zeigte nach Osborne und Harris[1]) einen Gehalt von C = 34,65 %, H = 4,30 %, N = 15,88 %, P = 8,70 %, O = 35,05 %, das Produkt ist rechtsdrehend, und diese Rechtsdrehung überwiegt die Linksdrehung der Eiweißkomponente. Mit Eiweiß bildet die Nukleinsäure unlösliche Salze. Die genannten Komponenten der Nukleinsäure können nicht glatt aus ihr abgespalten werden, zunächst kristallisieren bei der Behandlung mit Salpetersäure Guanin und Adenin in charakteristischen Kristallen aus, während die Hexose zu der einstweilen wenig bekannten Epizuckersäure oxydiert wird[2]). Die Spaltung der Nukleinsäure in diese Zwischenprodukte erfolgt auch durch Fermente, die sog. Nukleasen. Von den Nukleinsäuren ist die aus Hefe eisenhaltig, und auch das Nukleoproteid aus Hafer liefert eine eisenhaltige Nukleinsäure; überhaupt sind die Nukleinsäuren befähigt, Eisen komplex zu binden.

Die Enzyme. Zu den für die Lebensvorgänge bedeutungsvollsten, vom Protoplasma hervorgebrachten Eiweißstoffen gehören

[1]) Th. Osborne und J. E. Harris, Ztschr. f. physiol. Chem. **36**, 85 (1902), Journ. of the Americ. Chem. Soc. **22**, 379 (1900), **25**, 323 (1903).

[2]) H. Steudel, Ztschr. f. physiol. Chem. **50**, 583 (1907), **52**, 62 (1907), **55**, 407 (1908), **56**, 212 (1908).

die Enzyme[1]). Es sind Stoffe, welche an sich langsam verlaufende Reaktionen beschleunigen; sie bewirken, daß die Stoffe, welche in den Organismus eingehen, schnell und ausgiebig verändert werden; dadurch können fortdauernd Produkte der einzelnen Reaktionen aufeinander einwirken und labile Verbindungen geschaffen werden, die sich sofort wieder zu neuen, ebenso beweglichen Gleichgewichten umformen, so daß fortdauernd Arbeit geleistet wird. Diese gleichgewichtsumschaffenden Stoffe sind die Enzyme. Kleinste Mengen genügen, um viel tausendmal größere Quantitäten von Stoffen umzusetzen, charakteristisch ist ferner häufig ihre spezifische Wirkung, welche wahrscheinlich auf der Bildung von Zwischenprodukten mit dem angegriffenen Stoff beruht, wie es ja auch wahrscheinlich ist, daß eine große Anzahl katalytischer Reaktionen auf die Bildung von Zwischenverbindungen hinausläuft. Noch kein einziges Enzym ist bisher rein dargestellt, wir können auf seine stoffliche Natur nur aus seiner Wirkung schließen, und dadurch haftet der ganzen Enzymforschung eine gewisse Unsicherheit an, welche sogar manche Forscher veranlaßt hat, den Enzymen überhaupt nur die Bedeutung von Kräften, nicht die von Stoffen zuzuschreiben. Von Willstätter und Stoll[2]) wurde der Versuch gemacht, Peroxydase rein darzustellen und darüber Klarheit zu gewinnen, ob eine bestimmte Verbindung die enzymatische Funktion trägt oder ein System verschiedener Verbindungen, und ob Eisen in komplexer Bindung an der Zusammensetzung teilnimmt. Bei Reinigung steigt der Stickstoffgehalt, und neben Pentosegruppen sind Hexosen enthalten. Das Molekulargewicht ist ca. 500, drei Atome Stickstoff sind enthalten, und die gereinigte Peroxydase (sie ist von einem Glukosid begleitet, das abgetrennt werden kann) ist wasserlöslich, das begleitende kolloide Glukosid nicht. Das Eisen, das nicht abtrennbar ist, steigert die enzymatische Wirksamkeit, es ist aber zweifelhaft, ob es dieselbe bedingt. Jedenfalls sind die Enzyme Katalysatoren, die von der Zelle hervorgebracht werden und als solche ganz eigenartige Stoffwechselprodukte derselben darstellen. Was die Nomenklatur der Enzyme anlangt, so setzen wir in der Regel an die Bezeichnung des gespaltenen Substrates die Endung „ase“, während bei Synthesen die Endung „ese“ gebraucht wird. Die spezifisch abgestufte

[1]) Übersicht bei S. C. Prescott, Amer. Journ. of Pharm. **87**, 63 (1915), Mitteilungen zur Chemie der Enzyme bei Th. Bokorny, Bioch. Zschr. **100**, 100 (1920).

[2]) R. Willstätter und A. Stoll, Annal. d. Chem. **416**, 21 (1917).

Wirkung des Enzymes bedingt zunächst einen wichtigen Unterschied gegenüber den anorganischen Katalysatoren: Rohrzucker wird durch die Enzyme der verschiedenen Mikroorganismen in der verschiedensten Weise abgebaut, er kann zu Buttersäure, zu Milchsäure, zu Alkohol und Kohlendioxyd werden je nach dem eingreifenden Ferment, während Säurekochung den Zucker immer in der gleichen Weise zerlegt, ganz gleichgültig, welche Säure wir verwenden, wofern die Konzentration dieselbe bleibt. Anderseits fördern Enzyme die von ihnen katalysierten Prozesse häufig nicht so weit wie der anorganische Katalysator. So wird Stärke durch Malzamylase zu Maltose hydrolysiert, aber nicht weiter, so daß zur vollständigen Hydrolyse bis zu Traubenzucker auch noch Maltase wirksam sein muß, wahrscheinlich aber sind in der Diastase noch mehr Enzyme wirksam, welche lediglich einzelne Dextrine herstellen und je die Produkte ihrer Arbeit übernehmen. Dagegen bildet Säure aus Stärke bei genügend langer Kochdauer direkt Glukose. Ebenso läßt Trypsin im Protein gewisse Polypeptidkomplexe unangegriffen, zu deren Auflösung in Aminosäuren das Enzym Erepsin eingreifen muß, während Säuren auch hier vollkommen abbauen. Wie weit das mit Gleichgewichtszuständen zu tun hat, wissen wir nicht, Tatsache aber ist, daß die Stärkemobilisierung im keimenden Stärkesamen unterbrochen wird, wenn der zuckerkonsumierende Embryo entfernt wird[1]), daß aber eine regelrechte Stärkehydrolyse sich vollzieht, wenn man den entfernten Embryo durch einen porösen Gipsblock ersetzt. So weit wäre also die Enzymarbeit als reines chemisches Gleichgewicht charakterisiert, jedoch gelingt dieselbe Operation bei Fettsamen nicht, so daß hier sicherlich noch andere als Gleichgewichtsverhältnisse eine Rolle spielen. Jedenfalls sind die Enzyme in hervorragendem Maße geeignet, als Werkzeuge der harmonisch abgestimmten Zellarbeit zu dienen. Wir können die Enzyme sogar geradezu als Analoga von niederen Organismen ansehen, nicht nur, was ihre „Vergiftung" durch größere Mengen von Säuren oder Alkali betrifft, während sie in schwach sauren oder alkalischen Lösungen ihr Reaktionsoptimum finden, sondern auch durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, Salze der Schwermetalle und organische Gifte, welche ihrer Wirksamkeit schnell ein Ende bereiten und als „Paralysatoren" bezeichnet werden. Ferner werden die Enzyme im Gegensatz zu

---

[1]) Brown u. Morris, Journ. of the chemic. Soc. 57, 458 (1890).

anorganischen Katalysatoren durch Temperaturen zwischen 60—100° zerstört, wenn sich auch verschiedene Enzyme darin verschieden resistent verhalten, d. h. also in ihrer Wirksamkeit durch mehr oder weniger hohe Temperaturen lahmgelegt und zerstört werden. Oft werden Enzyme während des durch sie katalysierten Prozesses inaktiviert oder zerstört, so daß solche Enzymreaktionen, die anfangs nach monomolekularem Reaktionsschema vor sich gingen, später diesem Schema nicht mehr gehorchen. Bei den Enzymvorgängen existieren wesentliche Beziehungen zwischen Enzym- und Substratkonzentration einerseits, Geschwindigkeit der Reaktion anderseits. Nicht nur die Enzyme sind in ihrem Bau genau auf bestimmte Substrate eingestellt, sondern auch die Enzyme aufeinander, so daß jedes Enzym durch ein anderes gebunden, in seiner Wirksamkeit gehemmt werden kann. In einem solchen Zustand befinden sich überhaupt die meisten Enzyme, wenn sie von dem Protoplasma geschaffen werden, ein Zustand, der als Zymogen bezeichnet und dem komplexen Zustand analog ist, in dem so viele andere Zellstoffe sich ebenfalls vorfinden wie die Glykoside, Chromogene, Gerbstoffe. Erst durch bestimmte, vielfach nicht zu den Enzymen selbst gehörige Stoffe wie verdünnte Säuren, Sauerstoff usw., findet, also wohl durch Veränderung der Struktur, intramolekulare Umlagerungen u. dergl. eine Aktivierung des Enzyms statt, und der wesentlichste Vorgang in der abgetöteten Zelle besteht in einer unkoordinierten Aktivierung aller Zellzymogene, wobei natürlich gegenseitige Zerstörung stattfindet.

Von größter Wichtigkeit für die Wirkungsweise der Enzyme ist ihre kolloide Natur und die damit gegebene starke Oberflächenentwicklung; sie gehen wohl im allgemeinen nicht oder nur sehr langsam durch Ton oder Pergament, aber ihre Diffusibilität ist ebenso wie die anderer Kolloide sowohl von der Natur der trennenden Membran wie von der Natur des Enzyms abhängig: so kommt es, daß sich Diastase aus Malz nach Fraenkel und Hamburg[1]) bei der Dialyse in zwei verschiedene Enzyme trennt, von denen das eine durch das Papier durchtritt (es ist jenes, welches die Zuckerbildung hervorruft), während das stärkelösende Enzym innerhalb der Dialysiermembran bleibt. Wie alle Kolloide zeigen ferner die Enzyme die Erscheinung des Alterns, zersetzen sich in Lösung allmählich und büßen ihre Wirksamkeit bald ein.

[1]) S. Fraenkel u. M. Hamburg, Hofmeisters Beitr. 8, 389 (1906).

Das Enzym scheint überhaupt eine kolloide Phase zu bilden, deren Dispersitätsgrad für die enzymatische Wirkung maßgebend ist und sich parallel mit ihr ändert[1]. Besonders verbreitete Kolloide sind die Träger der Oxydasewirkung, deren Steigerung bei Krankheitserscheinungen die Annahme einer hier eintretenden höheren Dispersität nahelegt[2]. Sehr wesentlich scheinen auch die kolloiden Adsorptionserscheinungen der Enzyme zu sein, welche vielleicht mit elektrischer Ladung zusammenhängen und sowohl als Erscheinungen der chemischen wie der physikalischen Affinität gedeutet werden können. Ja, die Stabilität der Enzympräparate scheint in inniger Verbindung mit den Adsorptionsfällungen zu stehen. Die von einzelnen Enzymen bei ihrer Ausfällung mitgerissenen anderweitigen Stoffe können durch fortschreitende Reinigung allmählich zum größten Teil entfernt werden, aber in demselben Maße werden auch die Enzyme selbst weniger stabil und es ist so, als ob die strukturelle Einstellung eines Enzyms auf sein Substrat gewissermaßen auch eine molekulare Balance bedeuten würde, etwa so, daß das überaus reaktionsfähige, d. h. mit lebhaft reagierenden Gruppen versehene Enzym für sich ebenso wenig existieren könnte wie ein einzelnes Wasserstoffatom oder sonstige freie Valenzen. Solche Reinigungen lassen aber doch näheres über den Bau des Enzyms aussagen: so wissen wir, daß die von Osborne[3]) relativ sehr rein dargestellte Invertase kaum mehr Eiweißreaktionen zeigte, daß aber hartnäckig Mannose dem Präparat anhaftete; dasselbe war der Fall bei Fraenkel-Hamburgs Amylase, deren Kohlehydrat aber durch eine Pentose repräsentiert war; Pekelharings[4] Pepsin dagegen zeigte fast alle Eiweißreaktionen, enthielt aber keinen Phosphor, ist also kein Nukleoproteid, es ist in Wasser schwer, dagegen in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich, was eine einfache Erklärung für die bekannte Tatsache abgäbe, daß Pepsin nur in salzsaurem Medium zur Wirksamkeit gelangen kann. Nach alledem scheint es, als ob die Enzyme eine besondere, noch unbekannte Stoffgruppe bildeten, in deren Molekül außer Stickstoff sich ein Kohlehydrat befindet. Es ist ferner gelungen, durch Ultrafiltration Enzyme voneinander zu trennen; Adsorptionserscheinungen

---

[1]) A. Fodor, Koll. Zschr. **27**, 242 (1920).

[2]) H. H. Bunzell, Journ. of biol. Chem. **28**, 315 (1916).

[3]) Osborne, Ztschr. f. physiol. Chem. **28**, 399 (1899), J. Meisenheimer, Gambarjan, Semper, Bioch. Zschr. **54**, 108 (1913).

[4]) C. A. Pekelharing, Zschr. f. physiol. Chem. **22**, 233 (1896), **35**, 8 (1902).

und Verdrängungsvorgänge dürften ebenso bei der Inaktivierung wie bei der Infreiheitsetzung von Enzymen im Zusammenhang mit elektrischen Ladungsphänomenen eine Rolle spielen.

Mit dem Wesen der katalytischen Enzymwirkung hängt es zusammen, daß ihre Arbeit reversibel sein muß, wenn ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist, und daß die reversible Reaktion durch eben dasselbe Enzym katalysiert werden muß, durch welches der inverse Prozeß katalysiert wurde. Ganz allgemein vollziehen sich ja in der Zelle solche reversible Reaktionen bei der Aufspeicherung und Wiedermobilisierung komplexer Kohlehydrate wie Stärke und Glykogen. Der zuerst von Croft Hill[1]) entdeckte Fall betrifft die Einwirkung von Maltase auf Maltose resp. die Synthese des Disaccharides aus Glukose: es handelt sich aber hier um einen komplizierteren Fall, indem das Produkt der Synthese nicht Maltose, sondern die isomere Isomaltose ist. Kastle und Loevenhart[2]) beobachteten die Synthese von Äthylbutyrat aus Alkohol und Buttersäure durch dieselbe Lipase, welche auch die Spaltung des Esters vollzieht. Eine der ersten Synthesen war die des Glukosids Amygdalin, das sich durch das Enzym Emulsin in Glukose, Blausäure und Benzaldehyd spalten läßt; und durch ebendieses Enzym wurde es auch aufgebaut, wenn auch nicht aus seinen tiefsten Spaltungsprodukten: das Emulsin besteht nämlich so wie andere Enzyme aus einem Gemisch von Komponenten mit eng begrenztem Wirkungsbereich. Der Amygdalinabbau geht auch tatsächlich in drei Stufen vor sich, deren erste nur bis zum Mandelsäurenitrilglukosid und Traubenzucker führt; aus diesen primären Spaltungsprodukten hat Emmerling das Glukosid durch Emulsin aufgebaut. Wenn man in Betracht zieht, daß die Glukose in zwei isomeren, sich nur durch den Betrag ihrer polarimetrischen Drehung unterscheidenden Formen, der α-Glukose und der β-Glukose besteht, so kann die Maltose als Glukose-α-Glukosid, die Isomaltose als Glukose-β-Glukosid aufgefaßt werden. Nun kann Maltase, wie wir wissen, nur erstere spalten, nicht aber letztere, wohl aber kann das ein anderes Enzym, das Emulsin. Maltase vermag dagegen die β-Form, also die Isomaltose aufzubauen, während das Emulsin

[1]) Croft Hill, Journ. of the Chem. Soc. **73**, 634 (1898), Proceed. of the Chem. Soc. **17**, 184 (1901). O. Emmerling, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600, 2206 (1901), E. F. Armstrong, Proced. of the Roy. Soc. **76**, 592 (1905).

[2]) Kastle u. Loevenhart, Americ. chem. Journ. **24**, 491 (1900); Journ. of biol. Chem. **2**, 427 (1907).

gerade diese Form zu spalten imstande ist. Hier sehen wir einen zwischen den verschiedenen Isomeren auswählenden Auf- und Abbau durch die einzelnen Enzyme und gleichzeitig an diesem Beispiel die Korrelation in der Arbeit zweier koordinierter Enzyme: sie bedeutet einen weiteren Unterschied zwischen Enzymen und anorganischen Katalysatoren. Zweifellos sind aber in der lebenden Zelle zahlreiche Enzyme in dieser Weise aufeinander abgestimmt. Es wurde schon erwähnt, daß infolge einer inneren Anhydridbildung die Glukose in zwei isomeren Formen existieren kann, die als α- und β-Glukose unterschieden werden. E. Fischer zeigte, daß eine Lösung von Glukose in Methyalkohol bei der Behandlung mit Salzsäure zwei verschiedene Methylglukoside bildet. Wenn nun die Hefezelle Maltose hydrolysiert, bevor der Abbau durch Zymase stattfindet, so muß zunächst die Maltase in Wirksamkeit treten, welche von der Rohrzucker hydrolysierenden Invertase deutlich verschieden ist. Maltase vermag nun nur das α-Methylglukosid, nicht aber die β-Form zu zerlegen, während Emulsin im Gegenteil β-Glukoside mit Leichtigkeit hydrolysiert, α-Glukoside aber nicht angreift. Eben daraus ergibt sich der Schluß, daß Maltose ein α-Glukosid ist, und da die meisten natürlichen Glukoside durch Emulsin gespalten werden, sind diese wie Salizin, Amygdalin usw. als β-Glukoside aufzufassen, Emulsin ist also geradezu ein Reagens für β-Glukoside. Wenn man den lipolytischen Extrakt des Lebergewebes dialysiert, so verliert er seine lipolytische Fähigkeit allmählich, gewinnt sie aber zurück, wenn man das Dialysat hinzufügt: es handelt sich also um mehrere im Enzymgemisch wirksame Komponenten, deren jede für sich unwirksam ist; auch durch gekochten Leberextrakt oder einen solchen, aus dem die Eiweißstoffe ausgefällt worden waren, kann der inaktiv gewordene Extrakt wieder wirksam gemacht werden, es handelt sich also nicht um einen Eiweißstoff, aber auch nicht um einen Mineralstoff, denn in der Asche findet sich der wirksame Bestandteil nicht, der übrigens in Alkohol löslich, in Äther unlöslich ist. Während also das eigentliche Enzym innerhalb der Dialysiermembran zurückbleibt, enthält das Dialysat den zur Enzymwirkung nötigen Stoff, das Koenzym, welches gegen Erhitzung unempfindlich ist. In ähnlicher Weise beobachtete Bertrand[1]) eine starke Vermehrung der Oxydationskraft von Lakkase, wenn winzige Quantitäten von

[1]) G. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. **118**, 1215 (1894), **122**, 1132, 1215 (1896), **123**, 463 (1896).

Mangansalzen zugegen waren, und dasselbe sah ich bei den Oxydationswirkungen der Hefe durch Eisensalze eintreten; es handelt sich hier aber mehr um eine Aktivierung, eine Wirkungsverstärkung, eine Stimulation durch das Koenzym als um eine conditio sine qua non, ebenso wie es sich um eine Schwächung der Enzymwirkung durch Paralysatoren handelt. Besonders große Bedeutung für den enzymatischen Mechanismus der Atmung haben die Phosphate als Koenzyme dieses Prozesses erhalten, seitdem Harden und Young[1]) in den anorganischen Phosphaten wichtige Koenzyme des Gärungsprozesses entdeckt hat und seitdem durch die Untersuchungen von Palladin und Kostytschew[2]) intramolekulare Zerspaltungen als primäre Phase des Atmungsvorganges erkannt wurden. Ein Hefepreßsaft, nach Buchnerscher Art durch Auspressen unter starkem Druck gewonnen, wird durch Gelatine von der Zymase befreit, aber die Gelatine an sich ist, obwohl sie das Enzym enthält, unwirksam, wenn ihr nicht ein Teil des Filtrates beigegeben wird, das an sich ebenfalls unwirksam ist. Auch hier ist das Koenzym dialysabel und thermostabil, während der Gärung verschwindet es aus dem Hefesaft, so daß im Verlaufe der Gärung die Hefe an diesem wichtigen Koenzym verarmt, die Gärung kann aber wieder durch neue Zugabe von Koenzym angefacht werden. Doch ist das System durchaus nicht so einfach, daß man es durch Formelbilder veranschaulichen könnte, denn wenn auch tatsächlich anorganische Phosphate die Aktivität von Hefepreßsaft zu erhöhen vermögen, so kann ein inaktiv gewordenes Präparat doch nicht durch Zugabe von Phosphaten, wohl aber von gekochtem Hefepreßsaft wieder aktiv gemacht werden. Für die Aktivität der Zymase ist also offenbar außer dem Koferment der Phosphate noch ein anderes notwendig. In ähnlicher Weise wie Phosphate zeigen auch Arseniate eine Beschleunigung der Gärung, aber während die Phosphate in organische Verbindung mit der vergorenen Hexose übergehen und durch die gewöhnlichen Phosphorsäurereaktionen nicht mehr erkennbar sind, bleiben die Arseniate

---

[1]) A. Harden u. W. J. Young, Proc. of the Roy. Soc. (B) **82**, 321 (1910), J. Harding ibid. **85**, 418 (1912), H. Euler u. Mitarbeiter, Zschr. f. physiol. Chem. **74**, 15 (1911), **76**, 468 (1911), **77**, 488 (1912), **79**, 375 (1912), **80**, 205 (1912). Lebedew, Biol. Zschr. **36**, 248 (1911), **39**, 155 (1912).

[2]) P. Kostytschew, Zschr. f. physiol. Cem. **67** (1910), Jahrb. f. wiss. Bot. **40** (1904), **50** (1911), Bioch. Zschr. **15** (1908). W. Palladin, Bioch. Zschr. **18** (1908) usw.

ionisiert. Harden und Young nehmen an, daß bei der Gärung in Gegenwart von Phosphorsäure zwei Moleküle Phosphat auf drei Moleküle Hexose in der Weise einwirkten, daß ein Molekül Hexosephosphat entsteht, während ein zweites Hexosemolekül in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, wobei der Hexosephosphorsäureester die Zuckerzerspaltung katalytisch beschleunigt. Die Phosphate würden also an das Glukosemolekül gebunden und dann wieder abgespalten, so daß sie sich im Kreisprozeß bewegen und der Betrag, in welchem die Zerspaltung des Glukose-Phosphorsäureesters stattfindet, wäre maßgebend für die quantitative Seite des ganzen Gärungsvorganges. An der Bildung der organischen Phosphorsäureester scheinen übrigens zwei Enzyme beteiligt zu sein, eines, welches die Hexose in das säurebindende Kohlehydrat umwandelt, und ein zweites, das aus dem umgewandelten Kohlehydrat und Phosphationen die Phosphorsäureester aufbaut. Außer dem als Zwischenprodukt fungierenden Hexosediphosphat $C_6H_{10}O_4(Na_2PO_4)_2$ bildet sich, wie Euler gezeigt hat, noch eine Triosemonophosphorsäure $C_3H_7O_4(NaHPO_3)$. Mannose zeigt die beschriebene Gärungsbeeinflussung nicht.

Für Lipase ist das Koenzym durch Loevenhart in Gallensalzen gefunden worden und zwar wirken synthetische Gallensalze wie Natriumcholat usw. ebenso wie die natürlich vorkommenden, so daß wir es hier nicht mit einem so komplizierten System zu tun haben wie bei der Zymase und auch die Annahme eines noch unbekannten zweiten Koenzyms entfällt, wie es sich ja in den Naturstoffen hätte ergeben können. Noch durchsichtiger ist der von Bierry, Giaja und Henri[1]) studierte Fall des Verlustes der diastatischen Wirknng von Pankreassaft, welcher durch Dialyse inaktiv wird, dessen Wirksamkeit aber z. B. durch Zugabe von Alkalichloriden wiederhergestellt werden kann, während Sulfate sich unwirksam erwiesen; wir haben also in diesem Fall ein bestimmtes elektronegatives Ion als Koenzym charakterisiert. Zu den Enzymen sind wohl auch jene Stoffe zu rechnen, welche vom Organismus an bestimmten Stellen erzeugt, in weit entlegene Teile des vielzelligen Organismus wandern und dort chemische Reaktionen auslösen, die Hormone. Diese Substanzen oder Bewirkungen sind es, welche die Erscheinung der Korrelation hervorrufen, also jener Erscheinung, daß nicht alle Wirksamkeitsmöglichkeiten von einem

---

[1]) Bierry, Giaja, Henri, Compt. rend. Soc. Biol. 60, 479 (1906).

Organ ausgeübt werden, die ihm innewohnen, sondern daß im Zusammenhang mit andern Geweben gewisse Potenzen unterdrückt werden. Daß die Hormone Substanzen sind, dürfen wir vielleicht daraus schließen, daß das Hormon, welches im Tierkörper durch die Nebenniere gebildet wird, das Adrenalin, synthetisch dargestellt werden kann. Das Adrenalin ruft starke Blutdruckssteigerung hervor und setzt die Nebennieren instand, durch allergeringste Sekretmengen einen mittleren Tonus der Gefäße zu unterhalten. Hier haben wir also ein einfaches, synthetisch darstellbares Hormon vor uns. Daß auch die Pflanzenzelle Hormone erzeugt, dürfen wir aus den ungemein raschen korrelativen Synergismen der verschiedensten Gewebe einer Pflanze auf Reize, z. B. Lichtreize, erschließen. Vor allem auch durch die so verschiedene Reaktion der einzelnen Pflanzenteile wie positiv und negativ geotropischer Organe auf äußere Reize. Wenn Lichtreize von winzigen Bruchteilen einer Sekunde genügen, um eine Pflanze nachher in völliger Dunkelheit sich heliotropisch krümmen zu lassen, so ist eine solche Nachwirkung, eine „Induktion“ wohl nur durch das Entstehen bestimmter Stoffe zu erklären, welche katalytisch den betreffenden Effekt in Erscheinung treten lassen. Es wäre sonst auch unerklärlich, daß bestimmte Organe, welche in einer bestimmten Weise auf Reize reagieren, also z. B. die negativ heliotropischen Wurzeln, sich auch gelegentlich entgegengesetzt verhalten, daß es also Wurzeln gibt, welche sich dem Lichte zuwenden usw. Durch die Annahme von Hormonen, welche, etwa auf den Plasmodesmenbahnen wandernd, durch gewisse sonst nicht eintretende Wanderungsrichtung nunmehr im Organe gelangen, in welche sie sich sonst nicht begeben, sind wir über die Schwierigkeit hinweggehoben, diesen Organen Autonomie und zwar gewöhnlich zwecktätige Autonomie in der Durchführung ihrer Wachstumsbewegungen zuschreiben zu müssen; dasselbe gilt von den sog. „Umstimmungen“ durch differente Reizqualitäten- und quantitäten. Wir können uns vorstellen, daß durch den Reiz hervorgerufene Wasserverlagerungen Strukturänderungen im Plasma bewirken, deren Folge dann die Bildung von stofflichen oder energetischen Hormonen wäre. Diese vorläufig ganz unbekannten Reizstoffe der Analyse zugänglich zu machen, wäre eine der bedeutungsvollsten Aufgaben der Reizbiochemie; in einer sehr interessanten Abhandlung weist G. Haberlandt[1]) auf solche Hormone hin, die

[1]) G. Haberlandt, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. S, 221 (1921).

in den Abbauprodukten des getöteten Protoplasten gegeben sind oder aus ihnen entstehen und für die Zellteilungsvorgänge unentbehrlich zu sein scheinen. Aber auch hier liegt es vielleicht näher, nicht so sehr an chemisch definierbare Stoffe als an Potentialdifferenzen zu denken, die durch Wasserverschiebungen und Kolloidveränderungen im abgetöteten oder verletzten Protoplasten entstanden, auf die übrigen Zellen im Sinne eines Gefälles weiterwirken. Hierher gehören auch die Erfahrungen[1]), nach welchen Pflanzenembryonen nicht in Agar, wohl aber in zuckerhaltigem Agar zur Entwicklung gebracht werden können; ein Extrakt der trockenen Bohne ist wirkungslos, während die Kotyledonen einen zuckerhaltigen wachstumsfördernden Extrakt liefern. Eine grobe Versinnlichung der Hormone stellen die von Sachs angenommenen „organbildenden" Stoffe dar, welche „ähnlich wie Fermente auf größere Massen plastischer Substanzen einwirken können, während ihre eigene Quantität verschwindend klein ist". Auch die Polarität der Pflanzenteile, welche bewirkt, daß nur an bestimmten Teilen des Pflanzenkörpers normalerweise Wurzeln, an andern ebenso bestimmten Sprosse entstehen, könnte mit Hormonen zusammenhängen, und eine Änderung oder gar Umkehrung der Polarität wäre dann eine Folge der durch Licht, Feuchtigkeit, inverse, gekrümmte Stellung usw. bewirkten Veränderung in der Ausbildung der Hormone. Von diesem Standpunkte wäre es vor allem interessant, experimentell festzustellen, ob die Einzelzelle in sich schon das Moment der Polarität birgt, und es käme darauf an, das Protoplasma aus einer Zelle eines mehrzelligen Organismus nach dieser Richtung hin zu prüfen. Eine Möglichkeit dazu bestünde einerseits bei dem aus der Zellwand leicht isolierbaren großen Protoplasten von Nitella, den man an einer scharf eingestellten Lamelle mit ultraviolettem Lichte abtöten könnte, so daß er an dieser Zone geteilt würde, worauf nach der Verheilung die beiden nunmehr erzielten Protoplasmahälften eventuell innewohnende Polarität äußern müßten; anderseits wäre es möglich, an dieses Problem durch Weiterkultivieren von isolierten Zellen oder Geweben in dem Blutungssafte der betreffenden Pflanze heranzutreten.

Wenn wir, bevor wir auf eine Systematik der Enzyme eingehen, ihre Wirkung noch einmal kurz rekapitulieren wollen, so stellen sie Stoffe dar, welche in Verbindung von verdünnten Säuren

---

[1]) G. D. Buchner u. J. H. Kastle, Journ. of Biol. Chem. **29**, 209 (1917).

und Basen die organischen Reaktionsmechanismen der Zelle bilden; sie bewirken, daß in der Zelle Prozesse ablaufen, welche im Laboratorium nur mit Hilfe sehr eingreifender Agentien, hohen Druckes, bedeutender Temperatur durchgeführt werden können. Die Enzyme können als Katalysatoren kolloiden Charakters angesprochen werden, d. h. also als Stoffe, bei denen besonders jene Erscheinungen hervortreten, die sich durch Oberflächenwirkung abspielen; eine Folge ihrer kolloiden Natur ist auch ihre Zerstörbarkeit durch Hitze und damit die Maximumkurve ihrer Wirksamkeit, die ja auch bei den meisten Lebensprozessen eben infolge dieses Umstandes in Erscheinung tritt (Abb. 20). Die von den Enzymen katalysierten Vorgänge verlaufen im Organismus reversibel; untersucht

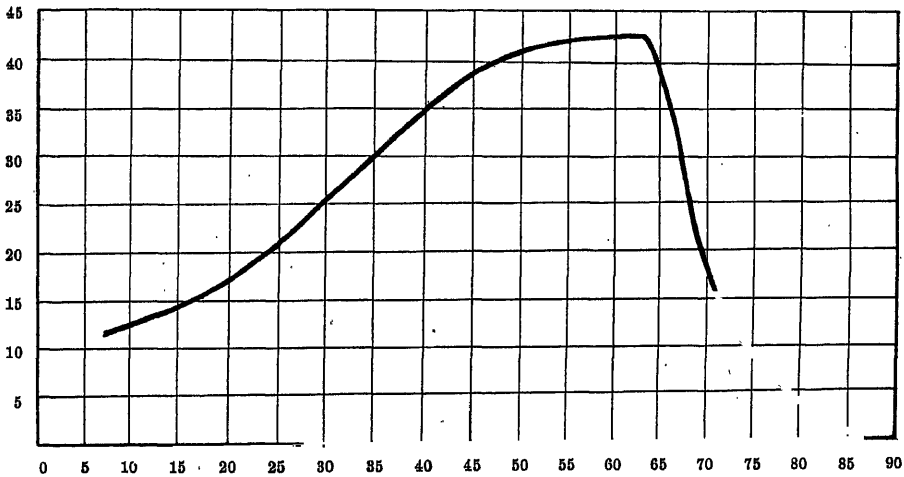


Abb. 20. Wirkung der Malzdiastase bei verschiedenen Temperaturen nach Kjeldahl.

man jedoch die Enzymwirkung außerhalb der Zelle, so sind die Verhältnisse insofern geändert, als ein Überschuß von Wasser bei der Eprouvettenreaktion das Gleichgewicht nach der Seite der Hydrolyse verschiebt; da es aber trotzdem möglich ist, auch in vitro Enzymsynthesen zu erzielen, ist die Wahrscheinlichkeit bedeutend, daß solche auch während der Zellarbeit sich vollziehen. Das Enzym wirkt durch Bildung einer Zwischenverbindung mit dem in Mitleidenschaft gezogenen Stoff, die als kolloide Adsorptionsverbindung aufzufassen ist. Die Enzymreaktion, deren Reaktionsgeschwindigkeit der monomolekularen Formel gehorcht, zeigt von diesem Reaktionsschema beträchtliche Abweichungen, sei es durch

autokatalytische Enzymneubildung während des Prozesses, sei es durch Inaktivierung des Fermentes.

Eine Systematik der Enzyme ist mangels einer genaueren chemischen Charakteristik nur aus dem Gesichtspunkte der Wirkungsweise möglich:

Die größte Gruppe bilden jedenfalls die hydrolysierenden Enzyme: 1. Lipasen (Esterasen) wie Steapsin, Lezithinase, Phytase, Chlorophyllase, Monobutyrinase, Salizylsäureamylase usw., Rizinuslipase; 2. Karbonylspaltende Enzyme a) Dikarbonylbindungen lösende wie Amylase (Diastase im engeren Sinn), Dextrinase, Cytase (Reservezellulosen), Cellase, Pektase, Pektosinase, Pektinase, Raffinase, Gentianase, Stachyase, Trehalase, Laktase, Melibiase, ferner Invertin (Saccharase), b) Monokarbonylbindungen lösend: Maltase; 3. glukosidspaltende: Emulsin, Myrosin, Amygdalase, Rhamnase, Erythrozym (Ruberythrinsäure), Gaultherase, Indoxylase, depsidspaltende wie Tannase, Chlorogenase; vielleicht gehört auch das bei der Spaltung der Bindungen zwischen Zellulose und Lignin tätige Enzym hierher.

4. Amid- oder Imidgruppen unter Hydrolyse abspaltende: Proteasen wie Pepsin, Papain, Propepsin, Antipepsin Lab, Chymosin, Trypsin, Erepsin, Nukleasen (Nuklein in Nukleinsäure + Phosphorsäure), Urease, Arginase (Arginin in Ornithin + Harnstoff), Adenase, Guanase.

Daran schließen sich die Kohlenstoffbindung lösenden Enzyme: Karboxylase (aus Ketonsäuren Aldehyde + Kohlensäure bildend), Karbonase, Laktazidase, Zymase, glukolytische Enzyme.

Schließlich die Oxydationsenzyme: Alkoholasen (in Kahmhefen und Nektarhefen), Aldehydasen, Tyrosinase, Phenolasen wie Lakkase. Diese Oxydasen wirken bei Abwesenheit von Peroxyden. Ferner Peroxydasen, die nur bei Gegenwart von Peroxyden Sauerstoff übertragen wie Salizylase. In Verbindung damit stehen wohl die reduzierenden Wirkungen des aus dem Wasserstoffsuperoxyd neben Sauerstoff in Freiheit gesetzten Wasserstoffs durch die allgemein verbreiteten Katalasen[1]).

Pflanzenlipasen werden besonders in keimenden Samen gebildet, welche Fett als Reservestoff führen und besonders keimende

[1]) Über die chemische Kinetik der Katalase s. Eiichi Yamasaki, Journ. of Amer. Chem. Soc. 42, 1455 (1920) und Waentig u. Steche, Zschr. f. physiol. Chem. 83, 315 (1913).

Rizinussamen sind so reich an Lipase, daß man sie industriell bei der Fettverseifung statt Säure- oder Laugekochung verwendet. In den Samen wird sie durch Milchsäure aktiviert, wie überhaupt fettspaltende Enzyme nur in saurem Medium arbeiten. Es ist auffallend, daß in der Pflanzenzelle stets neben dem zu spaltenden Stoff auch das betreffende Enzym gebildet vorliegt, in Fettsamen finden sich Lipasen, in Stärkesamen Amylasen, in Eiweißsamen proteolytische Enzyme, neben Amygdalin findet sich Emulsin wie überhaupt neben Glukosiden stets das verseifende Enzym, gewöhnlich in Gemeinschaft mit einer Oxydase vorliegt, die das Spaltungsprodukt weiter aktiviert. Oxydasen und Katalase, welche bei der oxybiotischen Veränderung des Zellmaterials eine Rolle spielen, sind ubiquär verbreitet. Ganz analog den Lipasen wirkt die Chlorophyllase, ein Enzym, das, in chlorophyllführenden Organen vorkommend, die Esterbindung zwischen dem Phytol und den damit verbundenen säureartigen Substanzen löst[1]. Vielleicht ist dieser auffallende Zusammenhang darauf zurückzuführen, daß alle diese Stoffe enzymatisch in der Zelle entstehen und durch den reversiblen Prozeß auch wieder gespalten werden, oder aber die Enzyme stellen reaktionsfähige „Seitenketten" des betreffenden Stoffes nach der Ehrlichschen Vorstellung von Toxin und Antitoxin vor, die abgestoßen und vielleicht gegenseitig zur Zymogenform vereinigt werden. Die stärkeverzuckernde Diastase besteht jedenfalls aus einer Gruppe von Enzymen, unter denen die Amylo-Maltase der Hauptbestandteil ist. Die Stärke besteht aus der früher Stärkezellulose genannten Hülle des Stärkekornes, dem Amylopektin, und der eigentlichen (löslichen) Stärke, der Amylose. Nur die Amylose wird zur Maltose verzuckert, während im aseptisch gehaltenen Malzextrakt im Laufe der Zeit neue Enzyme entstehen, die auch das Amylopektin, den kleisterbildenden Anteil des Stärkekornes in Maltose überführen. Daß aber auch schon bei der Berührung des diastatischen Enzyms mit der Hülle des Stärkekornes Amylopektinase gebildet wird, zeigen die Korrosionsfiguren der Stärkekörner (Abb. 21), worauf erst die Dextrinierung der Amylose selbst einsetzt; dabei entstehen dann ähnliche Schaumbildungen wie bei der künstlichen Verkleisterung der Stärke (Abb. 22). Die Maltose selbst wird erst durch eine neue Enzymkomponente weiter hydrolysiert. Sicherlich sind aber auch in der Amylase Enzyme vorhanden,

[1] R. Willstätter und A. Stoll, Liebigs Ann. 378, 4 (1910).

welche ähnlich wie das phytinspaltende Enzym, die Phytase, die Veresterung der Stärkesubstanz mit Phosphorsäure lösen. Nach dieser Richtung wäre ein Vergleich des Enzymgemisches Diastase mit der inulinspaltenden Inulase der Kompositen von Interesse, da ja das Inulin der Phosphorgruppen entbehrt, die das Stärkemolekül auszeichnen. Harnstoffvergärende Enzyme werden nicht nur in Urobakterien gebildet, sondern dürften ganz allgemein in den Zellen höherer Pflanzen entstehen, so daß sich der Harnstoff als Spaltungsprodukt der Aminosäuren nicht anhäufen kann; nur dort, wo Ureasen fehlen oder mangelhaft ausgebildet sind, kann sich, wie in Lycoperdon u. a. der Harnstoff anhäufen. Auch Nukleasen dürften ganz allgemein in der Kernsubstanz in Zymogenform etabliert sein, wenigstens sehen wir in der Autolyse der Zelle den Kern allmählich

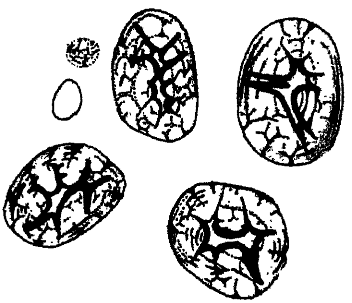


Abb. 21. Korrosion des Stärkekornes durch Diastase.

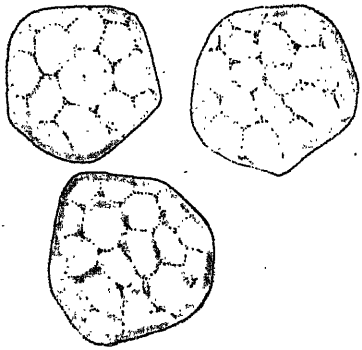


Abb. 22. Schaumstrukturen bei der Hitzeverkleisterung der Stärke.

korrodieren, wobei das Chromatin sich resistenter erweist als die achromatische Substanz; überhaupt unterscheidet sich die Autolyse der Pflanzenzelle von jener der Tierzelle sehr wesentlich dadurch, daß dort aus dem Protoplasma zunächst der Kern angegriffen und zerstört wird. Daß aber auch Pflanzenzellen sich nach dieser Richtung ähnlich verhalten können, zeigt die chemotaktische Anlockung und Auflösung der Kerne in Wurzelzellen von Hartwegia durch eindringende Pilzfäden (Abb. 23). Interessant ist dabei als Folge des Ineinanderdringens zweier verschiedener Kolloidsysteme, die Ausbildung einer starken Zellulosehülle, welche die Pilzfäden abschnürt und so einen Schutz gegen weitere Kernauflösung bildet. Die Enzyme, welche auf Nukleinsäuren wirken, lassen

sich nach B. Bloch[1]) in mehrere Gruppen teilen: 1. Nuklease, welche die Phosphorsäure aus dem Nukleinmolekül frei macht, 2. hydrolysierende Enzyme, welche aus den Aminopurinen Ammoniak abspalten und die Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzen, 3. oxydierende Enzyme, welche Oxypurine zu Harnsäure oxydieren, 4. Harnsäureoxydase. Die Zymase besteht wohl ebenfalls aus einem Gemenge von Enzymen, denn die alkoholische Gärung verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten, als welche Brenztraubensäure, Glykolaldehyd, Dioxyazeton, Azetaldehyd namhaft gemacht worden sind; ferner sind die phosphorsäurehaltigen Intermediärprodukte bezüglich ihrer enzymatischen Entstehung in Rechnung zu ziehen. Einen Gärungsvorgang, der aber mit der Milchsäure- und Buttersäuregärung in Beziehung steht oder vielmehr damit teilweise identisch ist, stellt die Zellulosegärung dar. Da intramolekulare Spaltungsprodukte der Kohlehydrate, welche mit den Vorstufen der Endprodukte der alkoholischen Gärung identisch sind, sich als Zwischenstufen des Atmungsvorganges finden, muß wohl eine Ubiquität von zymaseartigen Enzymen in jeder Zelle angenommen werden, wie sie auch durch Stoklasa tatsächlich aus Hordeum distichum, Pisum sativum, Lupinus luteus isoliert werden konnten. Wohl ist jede Zelle des pflanzlichen Organismus reich an Enzymen, aber besonders bei der Hefezelle können wir ein ganzes Arsenal von Enzymen feststellen, Zymase, proteolytische, lipolytische, sucroklastische Enzyme und solche,

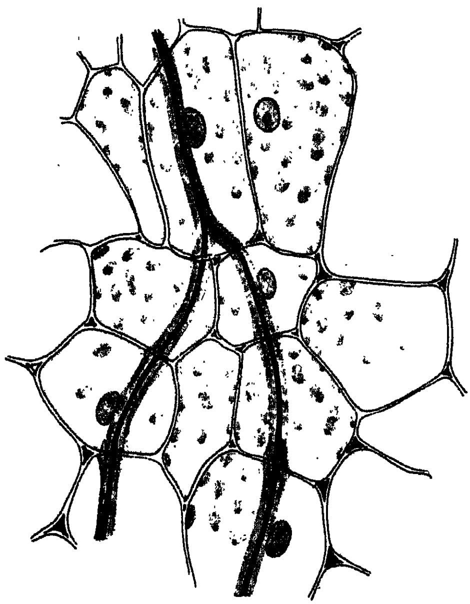


Abb. 23. Eindringen von Pilzfäden in Wurzelzellen von Hartwegia, chemotaktische Anlockung der Zellkerne und Ausbildung einer starken Zellulosehülle um die Pilzfäden, welche die weitere Zerstörung der Kerne verhindert.

[1]) Bloch, Bioch. Zentralbl. 5 (1904).

welche Kohlendioxyd ohne Oxydationsvorgänge aus der Karboxylgruppe von Aldehyd- und Ketonsäuren in Freiheit setzen, wobei nebenher Aldehyde oder Ketone gebildet werden. Diese „zuckerfreien Hefegärungen“ sind von Neuberg[1]) entdeckt worden, dem wir auch die genaue Kenntnis des kohlendioxydabspaltenden Enzyms, der Karboxylase, verdanken. Hierher gehört wohl auch die Karbonase von Palladin, Enzyme, die wir später noch näher kennen lernen wollen. Die Karboxylase nimmt insofern unter den Enzymen eine Sonderstellung ein, als alle übrigen Enzyme wie Esterasen, Amidasen Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen lösen oder wie Proteasen, Amidasen Kohlenstoff-Stickstoffkupplungen trennen, während die Karboxylase Kohlenstoffketten zersprengt; das einfachste Beispiel ist die Zerspaltung der Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ in $CO_2 + CH_3 \cdot CHO$ (Azetaldehyd). Dasselbe gilt für die Homologen dieser Ketonsäure. Die Karboxylase kommt in Schimmelpilzen und Hefen ebenso vor wie in Samen, Früchten, Rüben, Knollen, überall, wo Zuckerspaltungen sich vollziehen, die der alkoholischen Gärung nahestehen. Von besonderer Wichtigkeit sind die Enzyme, welche aus den Aminosäuren der eiweißhaltigen Hefenahrung höhere Alkohole entstehen lassen, und die, wie F. Ehrlich[2]) gezeigt hat, Veranlassung zur Bildung des Fuselöles und der verschiedenen Bukettstoffe bei der alkoholischen Gärung geben, übrigens auch bei der Bildung der ätherischen Blütenöle in höheren Pflanzen eine Rolle spielen dürften. Die Hefe hat aber für uns bezüglich der Enzymproduktion deshalb besondere Bedeutung, weil hier ein Fall vorliegt, in welchem die Entstehung des Enzyms von der chemischen Qualität des Nährbodens abhängt. Auf unvergärbarem Nährboden wie Chinasäure zeigt die Hefe nichts vom Vorhandensein der Zymase, sondern sie atmet bei Luftzutritt ganz normal wie jede andere Pflanzenzelle, auf Kohlehydratnährböden bildet sie Zymase aus und vergärt einen Teil des Kohlehydrates, während ein anderer normal veratmet wird, auf eiweißhaltigen Nährböden bildet sie proteolytische Enzyme aus usw., die Hefe kann also, wie der Praktiker sagt, „angelernt“ werden diverse Enzyme je nach dem zu verarbeitenden Produkt

[1]) C. Neuberg, Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle, Jena 1913. Neuberg und Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. 1911—1919. Chemiker-Zeitung, Nr. 2 (1920).

[2]) F. Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1453 (1908), Ztschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **55**, 592 (1905), Biochem. Ztschr. **63**, 379 (1914).

erst auszubilden, das Protoplasma besitzt also gewissermaßen die sonst nicht zum Ausdruck kommenden Potenzen zur Ausbildung von Enzymgruppen. Diese Erscheinung ist namentlich an der tierischen Körperzelle studiert, die auch normalerweise beim höheren Tiere nicht auf den Abbau von Eiweiß, Zucker usw. eingerichtet ist, aber bei intravenöser Injektion diese Stoffe doch zum Teil abbaut. Das legt wieder die Vermutung nahe, daß die Enzyme irgendwie stofflich mit der in die Zelle eingehenden Substanz zusammenhängen, daß sie also nicht Teile des Plasmas schlechtweg sind, sondern sich durch gegenseitige Reaktion von Plasma und Nahrungssubstanz ausbilden ebenso wie sich die Stärke, die Zellulose durch gegenseitige Beziehungen der Nahrungskohlehydrate mit dem Plasma ausbilden; ja die Bildung der Enzyme entstammt sicherlich einer viel weniger fixierten Beziehung des Plastids und der Nahrung, denn während beispielsweise die Stärke unter allen Umständen, ob man die Pflanze mit Kohlensäure ernährt oder die Blätter auf Zuckerlösungen, Mannit, Glyzerin usw. schwimmen läßt, dieselbe organoide Form beibehält, ändern sich die Enzyme, wie gesagt, je nach der Nährstoffquelle. Überhaupt ist, wie Butkewitsch[1]) gefunden hat, die Ausscheidung des Enzyms von den Ernährungsbedingungen abhängig, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ, indem von Aspergillus niger und Penicillium glaucum auf Pepton größere Mengen proteolytischer Enzyme gebildet werden als in Kulturen auf weinsaurem Ammon. Außer der qualitativen gibt es also auch eine quantitative Enzymregulation. Natürlich hört die Bildung des betreffenden Enzyms nicht auf, wenn ein anderer Nährboden geboten wird, Kylin fand auch Diastasebildung, wenn keine Stärke vorhanden war, doch wurde bei Anwesenheit von Stärke mehr Diastase ausgebildet. Noch weiter geht in Anlehnung an Studien von L. Michaelis[2]) W. Biedermann[3]) auf Grund seiner Beobachtung, daß unter Mitwirkung bestimmter Ionen aus der in Wasser löslichen Amylose enzymatisch wirkende Stoffe entstehen, die als Komplexverbindungen eines Bestandteiles der Amylose mit dem betreffenden Ion aufgefaßt werden.

Eine besondere Gruppe stellen die oxydierenden Enzyme dar, eine Gruppe, die aber die verschiedenartigsten Enzyme umfaßt,

[1]) W. Butkewitsch, Biochem. Ztschr. **10**, 314 (1908), **16**, 410 (1909).

[2]) L. Michaelis, Bioch. Zschr. **10**, 283, **12**, 26 (1908), **16**, 81, 475, **17**, 231, **19**, 181 (1909).

[3]) W. Biedermann, Fermentforschung **1**, 474 (1916), **4**, 1 (1920).

denen nur die Übertragung von Sauerstoff gemeinsam ist. Bach und Chodat[1]) fassen Oxydasen auf als ein System von Oxygenase und Peroxydase, die im Verhältnis von Zymogen und Aktivator zueinander stehen. Als primäre Oxydationsprodukte würden dabei immer Peroxyde entstehen, welche Eiweißperoxyde, die Oxygenasen, an sich nur schwache Oxydationsmittel sind, aber in ihrer Wirksamkeit durch Mangansalze oder durch Peroxydasen bedeutend erhöht werden. K. Noack[2]) bezeichnet Oxydasen als Gemisch von Peroxyden mit einem Stoff, der an der Luft Peroxyde bildet (Oxygenase). Die Peroxydase beschleunigt die Sauerstoffübertragung vom Peroxyd auf den zu oxydierenden Körper. Manches Pflanzenmaterial wie Kürbis und Meerrettich sind überhaupt frei von Oxygenasen und erhalten bloß Peroxydase, welche aus ihnen als wasserlösliche, nicht eiweißartige Masse gewonnen werden kann; ein solches, völlig gereinigtes Präparat läßt sich dialysieren und enthält Mangan. F. Keeble und E. F. Armstrong[3]) fanden, daß die Verteilung des Pigmentes in Primula sinensis genau jener der Peroxydasen entspricht, von der zwei gefunden wurden, die eine in der Epidermis, die andere in den den Gefäßbündeln benachbarten Zellschichten; die erstere reagiert nicht so wie die letztere auf Zusatz von α-Naphthol + H_2O_2 mit blauer Färbung. Mit alkoholischer Benzidinlösung wird das Blütenpigment entfärbt, ein darauffolgender Wasserstoffsuperoxydzusatz aktiviert beide Peroxydasen und bewirkt gleichmäßig braune Färbung der Oberflächenschicht der Blütenblätter. Ebenso verhalten sich die Blütenblätter von Cytisus purpureus und Cyt. Adami. Die Färbungen sowohl der Pfropfbastarde als ihrer Komponenten entsprechen ebenfalls vollkommen der Oxydaseverteilung und dem Vermögen resp. Unvermögen ihrer Durchwanderung durch die Zellen. Übrigens sind die Oxydasen je nach ihrer Herkunft und nach ihrer Wirksamkeit auf bestimmte Stoffe wie Phenole[4]), Alkohole, Al-

---

[1]) R. Chodat und Mitarbeiter, Biochem. Zentralbl. **1**, Nr. 11, 12 (1903), Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2466 (1902), **37**, 1342 (1904), Archives des Sciences phys. et nat. **32** (1911), **33** (1912), **35** (1913), **39** (1915). A. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 216 (1908), Bioch. Zschr. **34**, 473 (1912), **42**, 417 (1912), Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3787 (1904).

[2]) K. Noack, Zschr. f. Bot. **12**, 273 (1920).

[3]) F. Keeble und E. F. Armstrong, Journ. of Gen. **2**, 277 (1912).

[4]) Daß Oxydationsenzyme wie Tyrosinase imstande sind, aus Aminosäuren auch NH_3 und Aldehyde abzuspalten, wurde von R. Chodat und K. Schweizer, Arch. des

dehyde usw. sicherlich auch in ihrer Zusammensetzung verschieden, wenigstens haben die verschiedenen Autoren bald Eiweißreaktionen bald Pyrrolreaktion, bald keines von beiden in ihren Präparaten gefunden. Überhaupt ist die Eiweißnatur der Enzyme[1]), welche ursprünglich als für ihr Wesen charakteristisch angesehen wurde, durchaus nicht sichergestellt, es scheint vielmehr, als ob die chemische Natur des Enzyms genetische Beziehungen zu dem damit reagierenden Stoff aufweise und als ob, wie schon ausgeführt, das Enzym eine reaktionsfähige Gruppierung von Atomen darstellt, die dem zu spaltenden Stoff nahesteht, was ja eigentlich nichts anderes bedeutet, als eine chemische Formulierung des geistreichen Vergleichs von E. Fischer, das Enzym müsse zu dem zu spaltenden Stoff passen wie der Schlüssel zum Schloß. Solche labile Molekulargruppen, wie sie nach unserer Auffassung das Enzym darstellen, könnten durch innere Anhydridbildung oder gegenseitige Verkettung in den inaktiven Zustand übergehen. Es gibt nun Enzyme, welche sich von der Zelle nicht trennen lassen, sondern nur innerhalb der Zelle, an das Plasma gebunden, ihre Wirkung entfalten, die Endoenzyme und andere, welche von der Zelle in das Substrat ausgeschieden und demnach auch im Preßsaft der Zelle erhalten werden, die Ekto- oder Sekretionsenzyme, zu denen die weitaus meisten der bekannten Enzyme gehören. Diese Verschiedenheit ist nun leicht erklärlich, wenn wir annehmen, daß die Enzyme Stoffwechselprodukte des Plasmas seien, die aus der Wechselwirkung von Plasmakolloid und Nahrungsstoff hervorgehen und dann vom Plasma in reaktionsfähiger Form abgestoßen werden; dabei könnten auch im Plasma selbst besondere reaktionsfähige Gruppen geschaffen werden, deren Wirksamkeit sich als „Endoenzym" darstellt. Eine größere Schwierigkeit bietet das Problem, in welcher Weise das Enzym aus dem Plasma herausgelangt und dessen Oberflächenschicht passiert, denn es ist bisher nicht möglich gewesen, umgekehrt das Eindringen eines Enzyms in die lebende

---

Sciences physiques et natur. (IV.) **35**, 140 (1913), Bioch. Zsch. **57**, 430 (1913) gezeigt. J. Folpmes, Bioch. Zschr. **78**, 180 (1916) zeigte, daß Tyrosinase ein Gemenge aus zwei Enzymen sei, einer Desamidase (Aminoacidase) nach Bach (Bioch. Zschr. **60**, 220 (1914) und einer Oxydase; nach Einführung von Sauerstoff in den Chromogenkern erfolgt dann weitere Kondensation, wobei das zuerst abgespaltene NH_3 sich wieder an der Reaktion beteiligt.

[1]) Th. Bokorny, Biol. Zschr. **70**, 213 (1915), **94**, 69 (1918). Die Annahme von Aldehydnatur im Enzymkomplex wurde von E. Rona, Bioch. Zschr. **109**, 279 (1920) widerlegt.

Zelle zu bewirken, was beispielsweise im Hinblick auf die Prüfung der Statolithenhypothese durch enzymatische Auflösung der sog. Statolithenstärke ein gewisses Interesse hätte. Nun stellen wohl unsere Enzympräparate sicherlich das Enzym nicht in demselben Zustande dar, in welchem es in der Zelle entsteht und die Plasmaoberfläche passiert, jedoch es handelt sich bei den Enzymlösungen doch wohl um heterogene Systeme, in denen die disperse Phase einen Stoff hohen Molekulargewichtes darstellt. Aber gerade aus diesem Grunde spielen Adsorptions- und auch elektrische Anziehungs- und Abstoßungsverhältnisse eine große Rolle. Wollten wir uns die einschlägigen Verhältnisse durch einen sehr groben Vergleich aus der anorganischen Chemie versinnbildlichen, so könnte es sich etwa so verhalten wie bei der Diffusion von Kohlenoxyd durch glühende Eisenplatten, welche derart vonstatten geht, daß Eisen mit Kohlenoxyd zu einer lockeren Verbindung zusammentritt, die jenseits wieder zerfällt, so daß Kohlenoxyd nach außen abgegeben wird, also keine eigentliche Diffusion, sondern eine komplexe Wanderung. Wir können uns analog vorstellen, das heterogene Enzymsystem werde adsorptiv an die disperse Phase des Plasmakolloids gebunden und werde durch die herrschenden Verhältnisse der Oberflächenspannung und Oberflächenverdrängung nach außen gedrängt, wo dann mangels stärkerer Adsorptionsaffinitäten die Lostrennung des Enzyms von der Oberfläche, vielleicht infolge steten Nachdrängens erfolgen kann, gewissermaßen so wie bei Übersättigung Atomgruppen oder Elementaratome abgegeben werden.

Gerade dadurch, daß sonst nur Aktivierung durch die chemische Wirkung des Lichtes bekannt geworden ist, erscheint der Einfluß des Lichtes und zwar besonders der chemisch wirksamen violetten und ultravioletten Strahlen auf Enzyme ungewöhnlich; schon nach ganz kurzer Zeit werden Enzyme durch diese Strahlen in ihrer Wirksamkeit abgeschwächt und zerstört, ebenso durch Fluoreszenzlicht. Es ist möglich, daß hier eine Zerstörung der wirksamen Enzymgruppen eintritt. Man kann bezüglich der Wirkung des Lichtes drei Klassen von Enzymen nach Agulhon[1]) unterscheiden: 1. Sucrase, Lakkase, Tyrosinase, welche nur in Gegenwart von Sauerstoff von den sichtbaren Lichtstrahlen angegriffen und bei Abwesenheit von Sauerstoff durch ultraviolettes Licht weniger rasch zerstört werden als bei Sauerstoffgegenwart. Der Oxydationsmechanismus findet

[1]) Agulhon, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. **152**, **153** (1911).

hier seine volle Erklärung in der Bildung von Peroxyden. 2. Katalasen, Emulsin, welche auch im Vakuum, wenn auch weniger lebhaft als bei Sauerstoffgegenwart durch alle Lichtstrahlen zerstört werden. 3. Lab, welches gegen sichtbare Lichtstrahlen unempfindlich ist und durch ultraviolettes Licht sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit von Sauerstoff gleich intensiv angegriffen wird. Andererseits stehen die lichtkatalytischen Wirkungen fluoreszierender Stoffe auf Extrakte pflanzlicher Chromogene in völliger Parallele zu den Wirkungen von Oxydasen (K. Noack a. a. O.). Die Lichtkatalyse von Eosin wird z. B. durch Zusatz von Manganosalzen beschleunigt, durch Reduktionsmittel wie Alkalisulfite gehemmt. Die Wirkung dieser Fluoreszenzfarbstoffe ist eine Außenwirkung, das Plasma wird sozusagen angeätzt, die Destruktion schreitet nach innen fort. Chlorophyll wird unter Sauerstoffabsorption in ein Peroxyd verwandelt, welches peroxydisch isomerisiertes Bikarbonat zu einer kondensationsfähigen Gruppe reduziert, wodurch der ursprüngliche Farbstoff unter Sauerstoffabgabe wiederhergestellt, die durch Reduktion entstandene Molekülgruppe zum Kohlehydratskelett weiterkondensiert wird. Diese Anschauung könnte für die Vorstellung über die Bedeutung des fluoreszierenden Chlorophylls bei der Assimilation wichtig werden. Metallische Lichtkatalysatoren wie $MnSO_4$, die im Lichte viele Umsetzungen physiologisch wichtiger Substanz bewirken, zeigen keine, den Fluoreszenzkörpern ähnliche photodynamische Wirkung, so daß die Umwandlung der Strahlungsenergie je nach der Art des Katalysators ganz verschiedene chemische Energiewerte liefern kann. Die große Schädlichkeit organischer Fluoreszenzkörper im Lichte für das lebende Gewebe beruht nicht auf einem tiefen Eingriff in die Konstitution der lebenden Substanz, sondern auf einer Störung der gekoppelten Oxydations-Reduktionsvorgänge im Plasma, genau so wie die einseitige Wirkung der Oxydasen bei der Autoxydation eine Störung des abgestimmten Oxydations-Reduktionsmechanismus vorstellt, der die intakte lebende Zelle auszeichnet.

Eine Gruppe von Enzymen, die proteolytischen, kommen besonders in keimenden Eiweißsamen und bei Insektivoren zur Beobachtung; wir können zunächst solche unterscheiden, welche die nativen Eiweißstoffe selbst angreifen, die Proteasen, die, wie das Pepsin, nur in saurer Lösung arbeiten, ferner tryptische Enzyme, die alkalisches Medium verlangen, und schließlich Peptasen, welche auf die nächsten Abbauprodukte der Proteine, die Peptone, ein-

gestellt sind. Die Proteinasen sind nicht spezifisch auf bestimmte Eiweißkörper eingestellt, sondern die Enzyme der saftigen Früchte wie Ananas, Ficus Carica, der fleischigen Agaveblätter und ganz allgemein die Sekrete der Insektivoren bauen ebenso tierisches wie pflanzliches Eiweiß ab, auch die Hefezelle verfügt über Peptasen, die aber auch in verschiedenen Leguminosen- und Gramineensamen gefunden wurden und aus den durch die Proteinasen geschaffenen Peptonen Aminosäuren erzeugen. Schließlich kennen wir sowohl von der höheren Pflanze als namentlich von zahlreichen Bakterien her Enzyme, welche auch Aminosäuren und Säureamide angreifen und zwar derart, daß ihr Stickstoff in Ammoniak oder Harnstoff verwandelt, aus den Eiweißstoffen die Purinkerne isoliert werden; dabei vollzieht sich eine Desamidierung, die im Einvernehmen mit der Entkarboxylierung zur Bildung von höheren Alkoholen führen kann, die dann mit Säuren verestert, zur Bildung von Duftstoffen Veranlassung geben. Eine Peptase, die in der Hefe gefunden wurde, ist die Arginase, die Arginin in Harnstoff und Ornithin (Diaminovaleriansäure) spaltet und die auch das Auftreten von Harnstoff in Pilzen hervorruft, vorausgesetzt, daß nicht auch der Harnstoff durch Urease weiter abgebaut wird.

Gegen Hitze sind die meisten Enzyme sehr empfindlich, was wohl mit ihrem kolloiden Zustand zusammenhängt, und zwar steht im allgemeinen das Maximum ihrer Wirkung bei 37—40°, während von da an die Inaktivierung bis 60—75° immer deutlicher wird. Die Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Temperatur steht aber im engen Zusammenhang mit der Konzentration des Enzyms und mit der Konzentration und Beschaffenheit gleichzeitig gelöster Stoffe. So wissen wir, daß Diastase durch höhere Temperatur weit weniger in Mitleidenschaft gezogen wird, wenn gleichzeitig Stärke zugegen ist, die offenbar die Rolle eines Schutzkolloids spielt; ganz allgemein ist ein Enzym in seinem Wirkungsmilieu resistenter gegen Hitze als in reinem Wasser, was wohl damit zusammenhängt, daß die Reaktionsprodukte der Enzymwirkung selbst eine Schutzwirkung üben, was wieder darauf hindeutet, daß eine Verbindung labiler Enzymgruppen mit der Reaktionssubstanz zum Wesen der Enzymarbeit gehört. In getrocknetem Zustand sind die Enzyme gegen hohe Temperaturen weit widerstandsfähiger als in Lösung und vertragen dort Erhitzung auf 100°, ohne ihre Wirksamkeit einzubüßen, wenn auch die auf die Erhitzung folgende Enzymlösung deutliche Schwächung ihrer Aktivität infolge Alters-

Erscheinungen zeigt und zwar desto mehr, je höher die vorgängige Erhitzung gewesen war. Das hängt mit der größeren Reaktionsfähigkeit von wässerigen Lösungen gegenüber festen Körpern zusammen; anderseits verlieren ja kolloide Substanzen, wie es die Enzyme sind, niemals ihr Wasser vollständig, so daß minimale Wirkungen auch in „trockenen" Enzympräparaten sich vollziehen. Deshalb sind auch Extrakte von Enzymen in möglichst wasserfreiem Glyzerin fast ebenso resistent gegen Hitze wie feste Enzympräparate. Übrigens ist die Zerstörbarkeit durch Hitze bezüglich des katalysierenden Charakters nicht an die organische Natur der Enzymkatalysatoren gebunden, sondern lediglich an die kolloide. Nach dieser Richtung sind die Versuche bemerkenswert, welche angestellt wurden, um die Organismennatur der Eisenbakterien zu prüfen, wie sie Lieske[1]) in Leitungswasser wachsen sah, das frei von organischer Substanz war. Es lag nun die Vermutung nahe, daß es sich hier um Bildungen handeln könnte, welche rein anorganisch „wachsen", dendritische Gebilde, wie sie Uhlenhuth und später Zikes beschrieben haben. Während in einem Fall, nach Sterilisation mit Chemikalien, ein derartiges Wachstum wieder aufgetreten war, gelang es in den meisten Fällen nach Desinfektion mit Sublimat u. dergl., in keinem Fall nach Hitzesterilisierung, ein Wachstum der genannten Gebilde zu erzielen, welche jedoch weder Färbungen annahmen, noch reduzierende Eigenschaften zeigen, wie sie beim Eiweiß lebenden Protoplasmas eintreten. Sollte es sich — und die Vermutung ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht ganz unbegründet — tatsächlich um nichtorganisierte Gebilde, um Mineralwachstum anorganischer Bildungen handeln, so ist es höchst interessant, daß wir hier den Fall vor uns hätten, daß auch anorganische Metallsalze eines bestimmten, durch Zusätze, Hitze u. dergl. leicht zerstörbaren Milieus für ihr physikalisches Wachstum bedürfen.

Mit den Toxinen haben viele Enzyme die Fähigkeit gemeinsam, den Organismus zur Bildung von Antienzymen zu veranlassen, welche die Wirkung des Enzyms hemmen, so kann man aus Diamalt, einem käuflichen, aus Grünmalz hergestellten Fermentauszug, im Serum des Kaninchens, welches mit dieser Lösung vorbehandelt wurde, Substanzen hervorrufen, welche den Verzuckerungsprozeß durch Diastase hemmen. Vielleicht hängt damit die Ausbildung

---

[1]) Lieske, Jahrb. f. wiss. Bot. 49 (1911).

von Antikörpern bei Pflanzen auf Einverleibung fremder organischer Stoffe und die „Gewöhnung“ an Gifte zusammen. So hat J. Beauverie[1]) höhere Pflanzen mit Stoffen immunisiert, die von einem Befallsparasiten stammten. Durch Extrahieren der Pilzkulturen ließen sich Flüssigkeiten gewinnen, die zur Immunisierung der Wirtspflanze des betreffenden Organismus verwendet werden konnten. Durch Zerreiben der befallenen Pflanzen und Extrahieren lassen sich Flüssigkeiten gewinnen, deren Wirkung jener der Parasiten ähnlich ist und durch erhöhte Temperatur modifiziert, ließen sie sich zum Immunisieren verwenden. In ähnlicher Weise erzielte E. Marchal[2]) eine Indifferenz von Salatpflanzen gegen Pilze durch „Gewöhnung“ der höheren Pflanze an Stoffe, welche für den Pilz giftig sind. Salat wurde auf Nährlösung ausgesät, der pilztötende Stoffe beigegeben worden waren; die jüngeren Pflanzen wurden nach Ausbildung der ersten Blätter mit Konidien des Befallspilzes infiziert und dann in feuchter Luft gehalten. 0,0003—0,0004 g $CuSO_4$ zur Nährlösung gesetzt, erwies sich deutlich resistenzerhöhend. Es liegen ferner Versuche vor, die Infektionskrankheit Chlorose durch extraradikale Einführung von Salzen zu heilen, wodurch auch die Empfindlichkeit gegen Parasitenangriff verringert wird[3]). Indessen zeigt sich in allen Versuchen, bei vielzelligen pflanzlichen Organismen durch Injektionen in den Säftestrom analog wie bei den tierischen die Bildung von Antitoxinen anzuregen, die dann wieder im ganzen Organismus wirksam sind, daß die vielzellige Pflanze keinen Organismus im Sinne einer weitgehenden Korrelation darstellt, sondern daß hier mehr oder weniger jede Zelle ihre chemisch-physiologische Selbständigkeit und Unbeeinflußbarkeit durch die anderen beibehält. Darauf weisen, wie mir scheint, auch die zahlreichen Versuche über die Erfolge von Injektionen organischer Stoffe in den Pflanzenkörper hin, wie sie seit einer Reihe von Jahren in zahlreichen Arbeiten Ciamnicians und seiner Mitarbeiter geschildert sind. Metschnikoff[4]) spricht in seinem Werke von den Untersuchungen De Barys über die Immunität bei Pflanzen und beschreibt, wie die Angriffsfähigkeit des Parasiten

---

[1]) J. Beauverie, Compt. rend. 1901, II. S. 107, J. Ray, ebendas. S. 307.

[2]) E. Marchal, Compt. rend. 1902, S. 1067.

[3]) J. Schewyrjow, Zschr. f. Pflanzenkrank. 1904, S. 70; Mokrzecki, ebendas. 1903, S. 257.

[4]) Metschnikoff, Immunität bei Infektionskrankheiten. Jena 1902; De Bary, Bot. Ztg. 1866; Laurent, Annal. de l'Inst. Pasteur, Bd. 13, S. 44.

auch von mechanischen Momenten abhängen kann: so kann Botrytis die Zellwand von Pflanzen durchbohren, weil es eine Flüssigkeit absondert, die ein verdauendes Enzym und die für dessen Wirkung notwendige Oxalsäure enthält; das Vorhandensein dieser Art von Toxin konnte bei Mazeration des Myzels von Sclerotinia nachgewiesen werden. Erhitzt man den Saft auf 52° C, so kann er Cellulose nicht mehr verdauen, aber noch Plasmolyse hervorrufen. Laurent hat gezeigt, daß der Pilz nur gegen junge Zellwände wirksam ist, nicht gegen alte, die sich durch verschiedene Beläge schützen können, wohl auch deshalb, weil in den pflanzlichen Jugendstadien die Zellwand noch viel mehr der leichter hydrolysierbaren Hemicellulosen enthält. Bac. coli communis scheidet ein die Cellulose der Kartoffelknolle lösendes Enzym aus und produziert einen alkalischen Saft, dessen Anwesenheit zum Zustandekommen der Verdauung durch das Bakterium nötig ist. Bac. coli ist kein Pflanzenparasit, läßt sich aber dazu machen, wenn man ihn auf Kartoffel kultiviert, deren Widerstandskraft durch Eintauchen in alkalische Lösungen geschwächt worden ist, und ihn dann auf dieselbe Kartoffelsorte überträgt. Es ist eine rein chemische Wirkung zwischen den alkalischen Pilzsekreten und dem sauren Zellsaft der Kartoffel. Nach Düngung mit Kalisalzen und Phosphaten widerstehen Möhren und Kartoffeln dem Bakterium coli, dagegen macht sie Phosphatdüngung empfindlicher gegen die Botrytisform von Sclerotinia Libertiana. Hier ist auch die merkwürdige Virulenzerhöhung der Luftstickstoff bindenden Bakterien zu erwähnen, welche eintritt, wenn man die Bakterien auf sukzessive in stärkerer Vegetationskraft stehende Leguminosen überimpft. Wiewohl sicherlich das Milieu, in welchem das Bakterienenzym als solches wirkt, für den Erfolg maßgebend ist, dürfte es sich in solchen Fällen doch wohl um eine Beeinflussung des enzymproduzierenden Plasmas handeln. Zweifellos aber ist die Enzymproduktion des Plasmas dafür maßgebend, ob zwei einander enzymatisch beeinflussende Organismen im gegenseitigen Verhältnis von Wirt und Parasiten oder in Symbiose leben[1]), was sich vielleicht am besten so ausdrücken läßt, daß man Symbiose als einen im Gleichgewicht gehaltenen Parasitismus definiert. Die Resistenz der Enzyme gegen Gifte oder besser gesagt gegen anorganische und organische Paralysatoren ist sehr verschieden, die Schädigung

[1]) E. Küster, Über chemische Beeinflussung der Organismen durch einander, Leipzig 1909.

aber niemals reversibel, wie das bei „Vergiftung“ anorganischer Katalysatoren wie Platinsol durch Blausäure der Fall ist, wo die durch die Blausäure unwirksam gemachte Oberfläche durch Oxydation wieder freigelegt werden kann. Auch hier gilt dasselbe wie bei der Einwirkung von Aktivatoren, die Reinheit der Enzymlösung und eine geringe Konzentration setzen die Resistenz herab. Wenn wir die Lebensfähigkeit des Protoplasmas, wie das O. Loew mit Recht tut, auf das Vorhandensein von labilen, reaktionsfähigen Gruppen zurückführen (es ist aber wohl eine zu enge Beschränkung, wenn man nur Aldehyd- und Aminogruppen dafür in Betracht zieht) können und auch die Wirksamkeit der Enzyme auf aktiven Potenzen beruht, die vielleicht an dem Nährmaterial geschaffen werden, wenn es sich vom Protoplasma löst, in das es eingetreten ist, so können wir beobachten, daß die Resistenz dieser beiden Reihen von labilen Gruppen sehr verschieden ist, denn sehr viele Stoffe, welche die Lebensfähigkeit augenblicklich vernichten, schädigen die Wirksamkeit der Enzyme nicht; darauf beruht ja die Herstellung von Dauerhefe, in welcher durch Azeton-Äther das Leben des Hefepilzes, nicht aber die Aktivität der Zymase zerstört wurde. Allerdings wird die Aktivität des Enzyms, wenn es für sich besteht, ebenfalls mit der Zeit, aber lediglich infolge der kolloiden Alternserscheinungen geringer, und ferner ist die Empfindlichkeit gegen Gifte (wie die der Zymase gegen selenigsaures Natron, das für die lebende Hefezelle ein Gärungsstimulans vorstellt) erhöht, was ebenfalls mit dem kolloiden Zustand (dem Entfallen des Schutzkolloids) zusammenhängen dürfte. Jedenfalls besitzen wir hinlänglich Mittel, um Leben und damit Gärungs- und Fäulniserscheinungen von der Enzymarbeit fernzuhalten, so durch Toluoldämpfe, durch Chloroform, Äther usw., worauf das Prinzip der aseptischen Autolyse beruht. So ist Fluornatrium für lösliche Enzyme unschädlich, tötet aber Bakterien, jedoch vermochte Effront gewissen Hefearten eine Giftfestigkeit gegen Flußsäure „anzuerziehen“, was vielleicht mit der Ausbildung spezifischer Gegenstoffe des Plasmas zusammenhängt. Durch halbprozentige Schwefelsäure kann Zymase unwirksam gemacht werden, aber 2 cm^3 dieser Säure zerstören wohl die Zymase, nicht aber das Leben des Hefepilzes, während 3 cm^3 beides verrichten, 0,015 g Formaldehyd zerstören das Leben, nicht aber die Gärkraft, das Eiweiß der Zymase reagiert also auf die Gifte gewöhnlich, aber nicht immer langsamer als das Plasmaeiweiß. Dasselbe Fluornatrium, das für Trypsin und Chymosin unschädlich

ist, schädigt Lipasen und Esterasen stärker als irgend ein Antiseptikum. Überhaupt ist es ganz allgemein, daß die Zelle von jenen Substanzen — in erster Linie gilt das für organische Komplexe — am meisten geschädigt wird, für deren Abbau und Assimilation sie keine Enzyme besitzt. Davon ist die spezifische Giftwirkung, die in Ätzung, Koagulation, Wasserentziehung usw. beruht, natürlich ganz abzutrennen. So werden die Nitritbildner durch die „guten" organischen Nährböden des Bakteriologen, durch Zucker usw. intensiver geschädigt als durch Desinfizientia wie Phenol und Sublimat, die Nitratbakterien wieder sind gegen Spuren von Ammoniak höchst empfindlich, die für jene das Substrat liefern, in ähnlicher Weise verhält es sich mit der Schädigung der Anaërobier durch Sauerstoff. Sublimat schädigt Katalase noch in 0,00005 normaler Lösung, Amylase erst in 0,001⁰/₀iger Lösung, während Invertin relativ wenig geschädigt wird. Arsenik schädigt nach Buchner die Zymase, aber Eiweißkörper und Zucker wirken als Schutzstoffe, wie überhaupt immer, wo es sich, wie in diesem Fall, um den Einfluß eines stark sauerstoffentziehenden Mittels handelt. Schwefelwasserstoff schädigt Katalase ebenso wie aktiver Sauerstoff, während Diastase, Emulsin, Trypsin dadurch nur wenig in Mitleidenschaft gezogen werden. Es muß allerdings bemerkt werden, daß Katalase zu den, besonders gegen Oxydantien, empfindlichsten Enzymen gehört und auch durch Licht, selbst zerstreutes Tageslicht stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Chloroform schädigt Pepsin, Urease, Amylase, nicht dagegen Zymase, Maltase, Trypsin; Chloral zerstört die Oxydase des Pilzes Lepiota americana vollständig, was ein außergewöhnlicher Fall ist, da die Oxydasen, welche überhaupt zu den resistentesten Enzymen zählen, sonst gerade in organischen Chlorverbindungen ihr günstigstes Wirkungsmedium finden; dagegen wird die Lepiota-Oxydase auch durch 40 proz. Formaldehyd nicht zerstört, das überhaupt für Enzymwirkungen recht indifferent sich erweist; es zeigt sich im allgemeinen, daß abbauende Enzyme oder abbauende Mechanismen des Plastids weit weniger empfindlich gegen Paralysatoren sind als aufbauende Medien, aber auch hier sind Unterschiede vorhanden. So konnte ich bei Versuchen, grünen Pflanzen hohe Konzentrationen von Formaldehyd von den assimilierenden Organen aus darzubieten, beobachten, daß eine Umwandlung des Formaldehyds zu Zucker, jedenfalls also eine Kondensation, eintrat, niemals aber eine Bildung von Stärke; da aber in diesem Falle ein rasches Wachstum der

Formaldehydpflanzen, also eine sofortige Verwendung der Assimilate im Baustoffwechsel stattfand, mag die Nichtspeicherung des Zuckers auf die ständige Verlagerung des enzymatischen Gleichgewichtes nach der Seite der Monose zurückzuführen sein. In der Blausäure haben wir eine Substanz vor uns, die im Gegensatz zu den anorganischen Katalysatoren Enzyme kaum schädigt mit Ausnahme der Katalase und der Zymase, welche durch Blausäure inaktiviert wird, wobei aber der einzige Fall vorliegt, wo die Inaktivierung reversibel verläuft. Offenbar verhält es sich in diesem ganz ähnlich wie bei der Entfärbung des Anthocyans durch Natriumbisulfit, bei welcher es sich um die Anlagerung des Bisulfits an labile, chromogene Gruppen des Farbstoffes handelt, die hierdurch stabilisiert und gleichzeitig farblos werden. Durch Entfernung der Anlagerungen kann man die Färbung ebenso wiederherstellen wie die Aktivität der Zymase. Der Einfluß von Gerbstoffen auf Enzyme dürfte hauptsächlich auf Adsorption und Ausfällung zurückzuführen sein, gegen Alkaloide sind die meisten Enzyme indifferent, nur Oxydasen zeigen eine bemerkenswerte Empfindlichkeit. Alkohol fällt Enzyme und macht sie unwirksam, solange er vorwaltet; hier handelt es sich aber wohl nur um temporäre Entziehung von Aktionswasser, also um eine Art Dauerzustand. Dort, wo es sich bei den Giften nicht um Einwirkung auf die Oberflächenschichten des Plasmas als des Enzymproduzenten handelt, werden die Enzymhemmungen und Zerstörungen teils auf chemischen Verbindungen des Paralysators mit dem Enzym, teils auf physikalischen Fällungs- und Adsorptionserscheinungen beruhen. Bei Anlagerungen können sich auch stärkere Affinitäten durch andere Enzyme oder organische Substanzen äußern, ebenso bei Einfügung von Sauerstoff, wodurch eine Restitution, eine „Erholung“ des Enzyms erfolgen kann.

Toxine und Präzipitine. Mit den Enzymen in einem gewissen Zusammenhang scheinen die Toxine zu stehen, welche im Pflanzenkörper ebenso entstehen wie im Tierkörper. Wir haben hier den Fall vor uns, daß ein Individuum durch die Stoffwechselprodukte seiner Zellen ein anderes beeinflußt. Das wird natürlich dann in erster Linie erfolgen, wenn das betreffende Individuum stoffwechselphysiologisch mit dem andern, sei es als Wirt und Parasit oder als Symbiont oder als Propfreis und Unterlage verbunden ist. Die Infektion höherer Pflanzen durch parasitierende Bakterien verrät sich häufig durch morphologische Veränderungen im Bauplan der Pflanze, welche

auf chemische Veränderungen zurückzuführen sind, z. B. die Leguminosenknöllchen der Knöllchenbakterien; solche chemische Veränderungen bewirken häufig, daß der Stoffwechsel in andere Bahnen gelenkt wird, so wenn der Pilz Exoascus minor an Kirschbaumzweigen das Auftreten von Kumarin verursacht. Werden zwei Individuen aufeinander gepfropft, so vermögen sie sich in ihrem Stoffwechsel zu beeinflussen, indem wahrscheinlich das Pfropfreis die Unterlage zur Ausbildung von Stoffen anregt, die sonst darin nicht entstehen, und umgekehrt [1]); es handelt sich hier vielleicht um Hormone, jedenfalls um Veränderungen in der Leitung von Nährstoffen, Stauungen u. dgl., welche sicherlich auf die Enzymfunktionen Einfluß nehmen. Hierher gehören die toxisch oder günstig wirkenden Ausscheidungen vieler Pflanzen: beim Aussäen von Sporen des Aspergillus niger auf derselben Nährlösung, auf der sich bereits andere Kulturen des Pilzes entwickelt hatten, beobachtete Nikitinsky [2]) eine auffallende Zunahme der Trockensubstanz bei der zweiten Kultur, obwohl ja hier die Nährlösung von der ersten zum Teil abgeweidet war. Es scheinen also vom Pilz in die Nährlösung Stoffe ausgeschieden worden zu sein, welche als chemische Reize eine bessere Entwicklung der folgenden Kulturen veranlaßten. Umgekehrt können höhere Pflanzen nicht auf demselben Boden längere Jahre gezogen werden, obwohl der Boden durchaus nicht erschöpft ist, denn andersartige Pflanzen gedeihen auf demselben Boden nachher noch sehr gut. Diese „Bodenmüdigkeit“ genannte Erscheinung wird auf die Ausscheidung von artspezifischen Toxinen in den Boden zurückgeführt, welche für Pflanzen derselben Art giftig sind und welche durch Erhitzen der Erde zerstört werden. Die Toxine der Bodenmüdigkeit sind in Wasser löslich, denn auch gute Kulturerde, mit Auszügen aus „erschöpftem“ Boden begossen, liefert die erwähnte Wachstumshemmung. Kalkzusatz neutralisiert die Wirkung der Bodenmüdigkeitsstoffe, wie ja Kalk überhaupt bisweilen entgiftende Qualitäten aufweist, so in der durch Eisler und v. Portheim [3]) studierten Verhinderung der Giftwirkung von Chinin bei Elodea. Die Entgiftung wird hier allerdings auch durch Filtrieren des Extraktes

---

[1]) V. Grafe u. K. Linsbauer, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 366 (1906).

[2]) Nikitinsky, Jahrb. f. wiss. Bot., **30** (1909). Küster, Vortr. u. Aufs. über Entwicklungsmech. Leipzig 1909.

[3]) Eisler u. L. Portheim, Ber. d. d. bot. Ges., **29** (1911), Zschr. f. Immunit. Forsch., **1** (1908).

durch Ruß bewirkt, es handelt sich also vielleicht um eine einfache Adsorptionserscheinung, denn ganz allgemein werden pflanzliche Extrakte, nachdem sie einmal von Ton oder Talk adsorbiert worden sind, in Wasser unlöslich und können auf keine Weise mehr in wässerige Lösung übergeführt werden, wobei auch ihre physiologische Wirkung geringer wird, ein Fall, der sein Analogon in der Giftwirkung des Baryums findet, die im kolloiden Zustand geringer ist als im kristalloiden.

Kaserer hat übrigens gezeigt, daß wiederholter Anbau von Lein oder Erbse „Keimmüdigkeit" hervorruft, bei der die Samen durch Bakterien im Boden zum Faulen gebracht werden, bevor oder während sie keimen, indem offenbar ihre Widerstandskraft gegen äußere Widersacher geschwächt ist; Boden, der für Erbsen keimmüde ist, verhält sich auch für Lein so und umgekehrt. Ja, setzt man gesunder Erde etwa 15% leinmüder Erde oder reichlich Leinstroh zu, so wirkt solcher Boden ebenfalls ungünstig für das Wachstum von Lein oder Erbse, dabei kann aber Keimmüdigkeit mitunter bald verschwinden, die Samen keimen dann in solchem Boden normal, während die Wachstumsmüdigkeit längere Zeit erhalten bleibt. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier um artspezifische Giftstoffe, die von den Wurzeln der betreffenden Pflanzen in den Boden geschickt werden, aber möglicherweise rufen auch bestimmte Mikroorganismen die Erkrankung hervor.

Daß die Enzymprozesse und die Enzyme unserer Auffassung nach nichts anderes sind, als bestimmt aufeinanderfolgende chemische Veränderungen der Nahrungsstoffe und die vom Plasma mit besonderen, verankernden Gruppen ausgerüsteten Nahrungsstoffe selbst, zeigen die pathologischen Erscheinungen, die von Sorauer mit einem sehr glücklich aufgestellten Begriff als „Enzymverschiebungen" aufgefaßt werden. Enzymatische Vorgänge des Abbaues und Aufbaues stehen in einem gewissen, durch äußere Umstände leicht verschiebbaren Gleichgewichtsverhältnis, das durch Einwirkungen, welche die Lebenskraft alterieren, leicht nach der Seite des Abbaues gesteuert wird. Narkotika, Kälte bewirken das Süßwerden von Kartoffeln, indem eine überwiegende Hydrolyse der Stärke einsetzt, während bei folgendem Lagern bei normalen Temperaturverhältnissen eine synthetische Restitution der Stärke erfolgt. Da Enzymwirkungen überhaupt die ausschlaggebende Rolle bei allen Stoffwechselvorgängen spielen, beruht die wesentliche Verschiedenheit in der Ausbildung von Stoffen auf dem Prädominieren der

einen oder andern Enzymgruppe. Übermäßiger Stärkebildung läuft z. B. eine geringere Anhäufung von Gerbstoffen und Säuren parallel und umgekehrt. Da die Kohlehydrate, wie wir wissen, für höhere Pflanzen eine wesentliche Vorbedingung der Eiweißbildung sind, wird auch die Eiweißbildung in gerader Proportion zu der Menge der gebildeten Kohlehydrate stehen. Hemmung von Enzymgruppen durch Antienzyme und umgekehrt Erhöhung bestimmter Enzymwirkungen durch Aktivatoren beeinflussen das Stoffgetriebe. Während Narkotika, niedere Temperaturen, die Kondensationsvorgänge hemmen, die hydrolysierenden Prozesse aber ungestört lassen, so daß diese überwiegen, wirkt Trockenheit umgekehrt, indem dadurch Kondensationen begünstigt werden. Wasserreichtum, aber auch abnormale Ernährung, z. B. Stickstoffüberschuß, schiebt die Kondensationen hinaus, indem die Zuwachs-, d. i. also Mobilisierungsvorgänge länger als normal andauern. Wenn größere Partien der Pflanze durch natürliche oder künstliche Vorgänge zu einer Zeit entfernt werden, wo die Kondensationen bereits vorherrschen, so werden diese unterbrochen, um durch Mobilisierung der bereits gebildeten Kondensate die Verluste zu ersetzen. Die enzymatischen Funktionen der Zellen werden dadurch also gewissermaßen verschoben. Die Analyse mancher Krankheiten wie der Panaschüre wird durch den Begriff der Enzymverschiebung erleichtert. Die Panaschüre besteht bekanntlich darin, daß einzelne unregelmäßige Stellen der Blattfläche keine oder krankhaft veränderte Chloroplasten besitzen, so daß die betreffenden Stellen farblos oder gelb erscheinen, Stellen, in denen die Kohlensäureassimilation natürlich aufhören muß, wobei gleichzeitig in der Aschensubstanz Kali und Phosphorsäure ebenso wie in den Jugendstadien der Blätter überwiegen. Die Krankheit ist nun übertragbar, sowohl durch Pfropfung als durch Begießen von gesunden Exemplaren mit dem Preßsaft erkrankter, und das hat E. Baur[1]) zu der Hypothese geführt, daß es sich hier um etwas Ähnliches handelt wie bei der Tierinfektion, allerdings nicht um ein Bakterium, sondern um einen, an sich toten Stoff, ein Virus, welches durch die Erkrankung vermehrt wird, ein pathologisches Stoffwechselprodukt der Zelle. Pantanelli[2]) führt die Krankheit geradezu auf eine enorme Anhäufung oxydierender, abbauender Enzyme zurück; Molisch[3]) sah die Weiß-

[1]) E. Baur, Ber. d. d. bot. Ges. **22** (1904), **24** (1906), **25** (1907).

[2]) Pantanelli, Malpighia 15—19 (1902—1905).

[3]) H. Molisch, Ber. d. d. bot. Ges. **19** (1901).

blättrigkeit von Brassica oleracea acephala verschwinden, wenn die Pflanzen aus der Kälte ins Warmhaus gebracht wurden und die dort neu angelegten Blätter von vornherein grün werden, während bei Rückversetzung in die Kälte die Blätter wieder Panaschüre zeigten. Sicherlich spielt also die Art der Stoffzufuhr, die Art der enzymatischen Funktionen dabei eine große Rolle. Die Panaschüre erscheint als Unterdrückung oder Hemmung der Arbeit des Chlorophyllapparates, so daß durch die krankhafte Unterdrückung der Stoffneubildung die Tätigkeit der abbauenden Enzyme das Übergewicht erhält. Übrigens wirken natürlich infolge der Verschiebung einiger zusammenhängender Enzymfunktionen zahlreiche Umstände mit, um das relativ einfache Bild der genannten Erkrankung zu erzeugen. Eine der Panaschüre sehr ähnliche Erkrankung ist die bei Tabak und auch bei der Tomate auftretende „Mosaikkrankheit“; wahrscheinlich beruht auch sie auf ähnlichen Ursachen, ist aber noch leichter übertragbar als jene, Berühren von Wunden gesunder Pflanzen mit Fingern, an denen etwas vom Zellsaft erkrankter Pflanzen haftet, genügt zur Übertragung. Beijerinck[1]) betrachtet das hier wirksame Virus als ein Toxin, welches die Eigenschaft hat, in die Zellen eingedrungen, katalytisch die Krankheit zu übertragen, also physiologisch autokatalytisch wirksam zu sein.

An die Toxine können wir die Präzipitine kurz anreihen. Bekanntlich erhält das tierische Serum durch Einverleibung artfremder Eiweißstoffe die Fähigkeit, mit Eiweißstoffen derselben oder verwandter Art Fällungen, Niederschläge (Präzipitine) zu ergeben, während mit Eiweißstoffen anderer Art solche Fällungen ausbleiben. Auf diese Weise ist es möglich, die verwandtschaftlichen Beziehungen von Pflanzen zu prüfen, denn nicht nur tierische, sondern auch pflanzliche Eiweißstoffe verleihen dem Tierserum die genannte Eigenschaft. Kowarski[2]) behandelte Kaninchen mit aus Weizenmehl dargestellten Eiweißstoffen und erhielt Fällungen auch mit den Albumosen aus Gerste und Korn, sehr geringe mit denen der Erbse, keine mit Hafereiweiß; die Verschiedenheit von pflanzlichen Eiweißstoffen ist somit größer als jene von tierischen, bei denen größere Familien durch die Präzipitinprobe zusammengefaßt werden können. Immerhin gelang es,

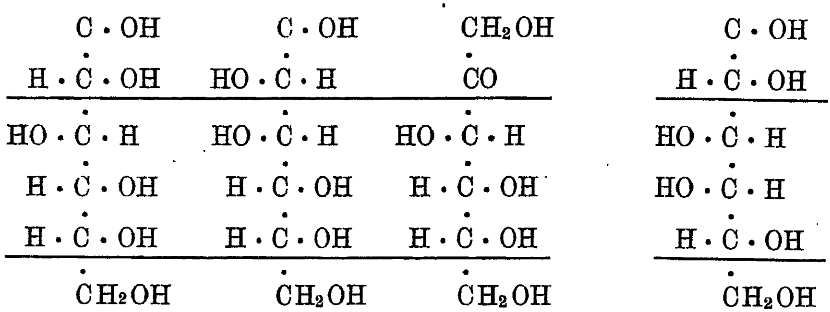
[1]) M. W. Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. II, **2** (1899).

[2]) Kowarski, Deutsche Med. Wochenschr. **27**, 442 (1901); s. ferner W. Magnus u. H. Friedenthal, Ber. d. d. bot. Ges. **25**, 242, 337 (1907), **26a**, 532 (1908).

bei der biochemischen Prüfung dreier voneinander völlig verschiedener Pilzformen, Hefe, Trüffel und Champignon auf ihre verwandtschaftlichen Beziehungen hin zu finden, daß Serum eines mit Hefepreßsaft vorbehandelten Versuchstieres nicht nur mit Hefepreßsaft, sondern auch mit Trüffelpreßsaft einen Niederschlag lieferte, während die Reaktion beim Champignon und beim Trüffel nur mit dem Serum jenes Tieres positiv ausfällt, das mit dem Preßsaft des einen oder des andern vorbehandelt ist. Daher muß die Hefe dem Trüffel näher verwandt sein als dem Champignon. Es wurde aber auch festgestellt, daß sich nicht alle Zellen und Gewebe der Pflanze diesbezüglich gleich verhalten. Homologe Gewebe artgleicher Pflanzen geben, wie v. Portheim gezeigt hat, Präzipitine, Extrakte von Laub- und Blütenblättern derselben Pflanze aber nicht. Übrigens spielt hier das Lösungsmittel eine große Rolle, wie überhaupt die ganze Frage einer Überprüfung bedarf

Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal der Enzyme und anorganischen Katalysatoren ist die strenge Spezifität der ersteren. Natürlich bedeutet das nichts gegen die Identität der Enzyme mit Katalysatoren, aber es stützt meine Hypothese über das Hervorgehen der Enzyme aus bestimmten Nahrungsstoffen, gewissermaßen so wie wenn ein Stück Harz oder sonst eine muschelig brechende Substanz entzweigebrochen wird: die beiden Teilstücke zeigen scharfkantige Bruchflächen, als Analogie mit den aktiven, reaktionsfähigen Atomgruppen des Enzymmoleküls. Die Bruchflächen passen genau ineinander, wie „der Schlüssel zum Schloß“; in Analogie können nur jene Stoffe vom Enzym angegriffen werden, welche den aktiven Gruppen entsprechend gebaute Atomgruppierung zeigen. Bei Kohlehydraten und Eiweißstoffen haben wir sicherlich eine so große Vielfältigkeit des Baues, daß die weitgehende Spezifität der Enzyme begreiflich und vor allem auch erklärlich wird, daß der Abbau eines komplexen Kohlehydrates stufenförmig durch ganze koordinierte Enzymgruppen ebenso wie der Abbau eines Eiweißstoffes erfolgen muß. Es wird im Zusammenhang damit erklärlich, daß gerade die Lipasen kaum eine Spezifität unter allen Enzymen aufweisen, denn die Fette besitzen einen sehr gleichmäßigen einheitlichen Bau und es überrascht, wenn man die Esternatur der Fette in Betracht zieht, nicht im geringsten, das Esterasen auch fettspaltend wirken können und daß Lipasen auch auf andere Ester als Glyzeride wirksam sind. Natürlich sind die Antienzyme ebenso spezifisch wie die Enzyme. Am auffallendsten

ist die spezifische Wirkung der Enzyme gegen optische Antipoden. So hängt die Wirkung der Zymase in der Hefe auffallend von dem feineren Bau des Zuckermoleküls ab. Wenn wir die Formelbilder der d-Glukose, d-Mannose, d-Fruktose, welche glatt vergoren werden, nebeneinander stellen, so sehen wir, durch die Parallelstriche angedeutet, die gleiche Struktur an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen, welche sich eben in der gleichmäßig



d-Glukose d-Mannose d-Fruktose d-Galaktose

leichten Vergärbarkeit ausdrückt. Eine leichte Veränderung dieser Struktur, wie sie beispielsweise in der d-Galaktose vorliegt, bewirkt schon, daß diese Hexose viel schwerer, von manchen Hefearten gar nicht vergoren wird. Die links drehenden Antipoden der vergärbaren Zucker aber sind alle unvergärbar. Daß niedere Pilze resp. die in ihnen wirksamen Enzyme zwischen optischen Antipoden scharf auszuwählen vermögen, wurde von Pasteur entdeckt, welcher bei Aussaat von Sporen des Pinselschimmels in eine Lösung von traubensaurem Ammon, also eines Razemkörpers, eine starke Linksdrehung der Lösung konstatierte, indem die rechtsdrehende Komponente vom Pilz völlig aufgezehrt, die linksdrehende aber nicht angegriffen wurde. Ähnliches gilt vom Abbau der Peptide durch Enzyme. So wird das Peptid Glyzyl-d-Alanin von Trypsin nicht angegriffen, wohl aber das strukturisomere d-Alanyl-Glyzin. Von razemischen Peptiden wird nur die eine Komponente angegriffen, der Razemkörper also asymmetrisch gespalten. Wenn razemisches Alanin und Leucin für die Bildung eines Dipeptids verwendet werden, so sind vier Kombinationen der vier optisch aktiven Aminosäuren vorhanden, nämlich die beiden Razemkörper d-Alanyl-d-Leucin + l-Alanyl-l-Leucin und d-Alanyl-l-Leucin + l-Alanyl-d-Leucin. Pankreatin spaltet nur den einen Razemkörper, nämlich den ersten der beiden genannten und läßt den letzteren unangegriffen.

Plasmastrukturen. Wir wollen uns nun der strukturellen Zusammensetzung des Plasmas zuwenden, dessen feinerer Bau in seiner kolloiden Beschaffenheit beruht. Es ist also eine wässerige Emulsion kolloider Substanzen, meist Eiweißstoffe, welche durch Lipoide zusammengehalten sind, und die wasserunlöslichen unter ihnen sind es, welche das Protoplasma vor einer Vermischung mit der wässerigen Außenlösung schützen. Palladin, welcher die Wesenheit der Lipoide für den Atmungsvorgang betont, will ebenfalls die Lipoide als „Kitt" der Plasmateilchen angesehen wissen, und damit stimmt die Hypothese von Lepeschkin überein, nach welcher das primär durch chemische Wirkung erfolgende Absterben der lebenden Substanz in einer Lösung der Kittsubstanz besteht, sei es nun, daß eine chemische Verbindung, sei es, daß eine physikalische Adsorptions-Affinität gelöst wird, kurz in einer Denaturierung. Daß die Struktureigentümlichkeiten, d. h. die Verteilung der kolloiden Phasen im lebenden und im toten Plasma eine ganz differente sein muß, zeigt schon der Umstand, daß vom lebenden Plasma Farbstoffe gespeichert werden, die durch das tote durchgehen. Es hat keinen rechten Sinn, mit Lepeschkin zu betonen, daß Plasmainneres und Oberflächenschicht chemisch gleich zusammengesetzt sind, wie dieser Forscher aus seinen Versuchen über Hitzekoagulation des Protoplasmas schließt; daß die oberflächlichen Protoplasmaschichten in keinem Fall ärmer an Eiweißkörpern sein können als das innere Protoplasma, ist sicher unrichtig. Es dürfte sich überhaupt nicht um eine Differenz in der Menge einzelner Konstituenten handeln, respektive quantitative Variationen werden ebenso häufig vorkommen wie sie bedeutungslos sind; wenn Lepeschkin vermutet, daß die Oberflächenschicht sogar manchmal eine größere Proteinmenge enthält als das Innere, weil sie eine niedrigere Temperatur der Hitzekoagulation hat, so bedeutet das ein Verkennen der Tatsache, daß „Koagulation" nicht nur den Proteinen zukommt und nur ein anderes Wort für Denaturierung ist, wie sie natürlich unter anderen Temperaturverhältnissen auch für die Phosphatide zutrifft. Worauf es hier ankommt, ist vielmehr die Art der Verteilung und zwar scheint nur die Annahme einer während des Lebensprozesses sehr wechselnden Verteilung berechtigt. Die Oberflächenschicht des Plasmas enthält immer Phosphatide, während die Eiweißkörper stark zurücktreten. Je nach den Vorgängen im lebenden Plasma wird sich aber diese Verteilung immerfort

ändern, und die selektive Permeabilität des Plasmas ist nur durch den fortwährenden Wechsel — nicht in der Zusammensetzung — sondern in der Verteilung der Konstituenten in der Oberflächenschicht zu erklären. Nur so können wir verstehen, daß sowohl lipoidlösliche Stoffe, wie sie die berühmte Overton-Meyersche Hypothese annimmt, durch die Oberflächenschicht (es scheint mir unberechtigt, von einer „Plasmahaut" zu sprechen) passieren als auch Stoffe, welche wie Zucker, Salze in Lipoiden unlöslich sind. Infolge ihrer großen Oberflächenspannung hängen gewissermaßen die Lipoidteilchen in der Oberflächenschicht untereinander und

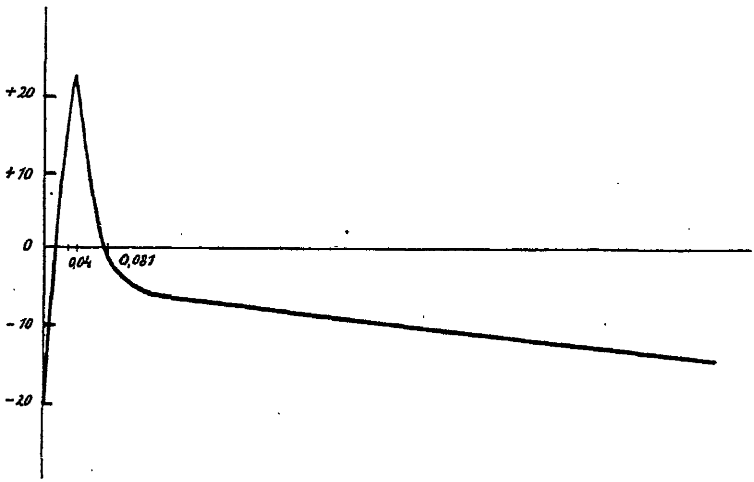


Abb. 24. Kurve der phototropischen Reaktion bei 24stündiger Belichtung. Ordinate = Änderung der Permeabilität; Abszisse = Lichtintensitäten. (Nach Tröndle).

mit den Eiweißteilchen zusammen, wobei es jedoch unentschieden bleiben soll, ob dieser Zusammenhang mit den Eiweißteilchen in einer lockeren Verbindung oder in einem physikalischen Adsorptionszusammenhang besteht. Zwischen diesen Teilchen liegen die Wasserteilchen oder vielmehr die Teilchen sind von der wässerigen Phase durchtränkt. Wasserunlösliche, aber stark hydrophile Phosphatide bilden jedenfalls den Hauptbestandteil der plasmatischen Grenzschicht; sie besitzen hohe Oberflächenaktivität und ein hervorragendes Vermögen, mit Elektrolyten und Nichtelektrolyten chemische und chemisch-physikalische Verbindungen einzugehen. Solche Phosphatide der Grenzschichten sind außerordentlich

empfindlich gegen Hitze, Licht, Luft, stoffliche Einwirkungen. Daneben treten aber mehrere klar in Wasser lösliche Phosphatide auf, welche in Verbindung mit Kristalloiden aller Art (Zucker, Mineralstoffen usw.) die an sich für diese Kristalloide undurchdringliche Grenzschicht durchwandern und so den Stofftransport vermitteln. Erst durch Ansammlung zu großer Mengen solcher transportierter Stoffe kann eine Denaturierung der hydrophilen Kolloidphosphatide eintreten, die nunmehr impermeabel werden.

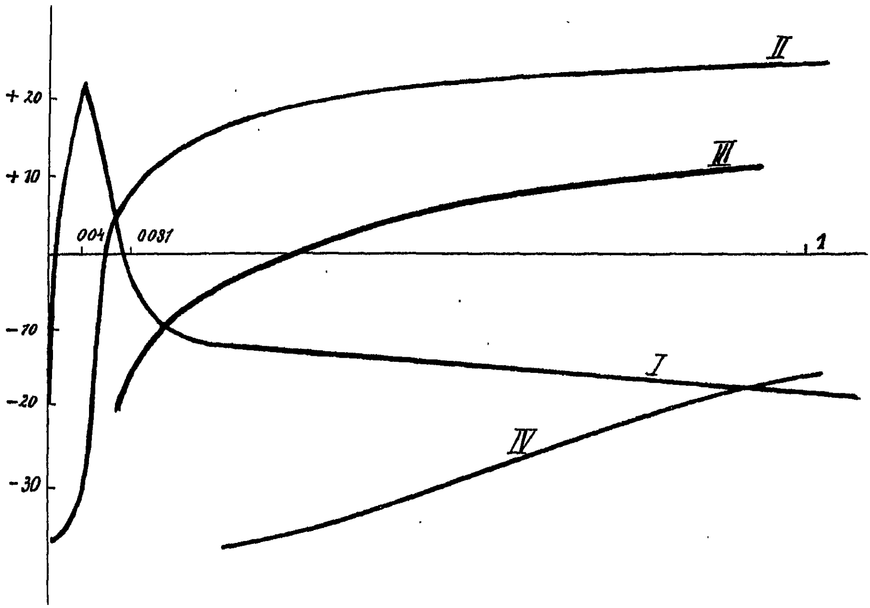


Abb. 25. Änderung der Lichtstimmung vom Winter zum Sommer. Ordinate = Änderung der Permeabilität; Abszisse = Lichtintensitäten. 1 = ca. 1000 M. K. I. Februar; II. März bis Anfang April; III. April; IV. Mai.

Solche Koagulationen hängen natürlich mit der Art des Denaturierungsmittels ebenso zusammen, wie mit seiner Konzentration und anderen Begleitumständen. Es ist klar, daß diese so leicht veränderlichen Permeabilitätsverhältnisse ebenso die Unsicherheit bei plasmolytischen Messungen (Plasmolyse ist eben kein physikalisches, sondern ein physiologisches Phänomen) wie die notorische Verschiedenheit der „Stimmung" im Sommer und Winter (Tröndle, Abb. 24 und 25) und der Plasmolysekonstanten, wie sie Fitting neuerdings in seinen klassischen Untersuchungen gefunden hat,

hervorrufen müssen. Auch die „Ruhezustände“ bei niederen Temperaturen, die Stoffstauungen und als Folge Kondensationen, Farbstoffbildungen usw. sind auf solche durch eine periodisch eintretende Art von „Altern“ bedingte Verfestigung dieser physikalisch so empfindlichen kolloiden Phosphatidschichten zurückzuführen. Wenn Lepeschkin als Gegenargument gegen eine solche Hypothese, die sich an die Nathansohnsche Mosaiktheorie anschließt, die Tatsache anführt, daß Narkotika wie Chloroform und Äther, welche durch ihre Lipoidlöslichkeit ins Plasma diffundieren, die Permeabilität des Plasmas für Salze vermindern, und daraus schließt, daß der Weg für beide Stoffarten in die Zelle derselbe ist, so ist das zweifellos richtig, es ist aber nichts Unverständliches dabei, wenn die Diffusionsmedien der Plasmaschicht einander beeinflussen, und der Begriff der Lipoidlöslichkeit schließt schon eine Denaturierung des Grenzphosphatids durch den permeierenden Stoff in sich, welcher eben dadurch permeiert, wobei die Denaturierung reversibel oder irreversibel sein kann. Daß sich Lipoide wie Fette, Lezithin, Cholesterin im Dispersionsmittel der lebenden Substanz in größerer Menge vorfinden, darauf weist die von Overton und H. Meyer beobachtete Tatsache, daß Substanzen, welche wie die Narkotika in Lipoiden besonders leicht löslich sind, auch durch das Protoplasma leicht durchdringen und keine Plasmolyse verursachen. Die große Permeabilität des Plasmas gegen öllösliche Substanzen veranlaßt Lepeschkin zu der Annahme, daß auch im Dispersionsmittel des Gesamtprotoplasmas einschließlich der Oberflächenschicht Öl oder ölartige Stoffe anwesend sind, und daß sich die in Öl gut, in Wasser schlecht löslichen Substanzen in demselben speichern müssen. Tatsächlich zeigte es sich, daß, je weniger von den Substanzen in Wasser und je mehr davon in Öl löslich war, eine desto kleinere Konzentration derselben im Vergleich mit derjenigen, welche Hühnereiweiß zur Koagulation bringt, in der Außenflüssigkeit nötig ist, um das Plasmaeiweiß zu koagulieren. Ich erinnere hier an die emulgierende Wirkung der Galle auf Fette und ihr Durchwandern durch lebendes Plasma in Form einer Emulsion.

Da jedenfalls das lebende Plasma aus verschiedenen, in kolloidem Zustande miteinander zusammenhängenden Stoffen besteht, ist für die Permeabilität von Stoffen das Gesetz der Verteilung maßgebend. Das Prinzip der Halbdurchlässigkeit, welches ursprünglich die Oberflächenschicht des Plasmas als semipermeable

Membran betrachtet wissen wollte, ist zu einer spezifischen Lösungsfähigkeit des Oberflächenkolloids für bestimmte Substanzen geworden. Es fragt sich nun, wie wir erkennen können, ob ein Stoff in die Zelle eindringt oder nicht. Hier ist zunächst die Methode der Plasmolyse, welche lehrte, ob ein Stoff schnell oder langsam oder gar nicht eindringt. Stoffe, die zunächst Plasmolyse hervorrufen wie Glyzerin, dringen allmählich doch ein; läßt man solche mit Glyzerin imbibierte Zellen in Wasser liegen, so zerplatzen sie augenblicklich, da das Wasser wesentlich rascher eindringt, als das Glyzerin exosmiert. Wurzelhaare von Hydrocharis werden von einer $7^1/_2$%igen Rohrzuckerlösung binnen 10 Sekunden plasmolysiert, ein Gemenge von 7% Rohruzcker und 3% Methylalkohol, dessen osmotischer Druck dem einer 35%igen Rohrzuckerlösung entspricht, wirkt dagegen nicht plasmolysierend. Als schnell in den Protoplasten eindringend fand Overton die einwertigen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aldoxime, Ketoxime, die Halogenkohlenwasserstoffe, Anilin, die Ester der anorganischen und organischen Säuren; langsamer diosmieren die zweiwertigen Alkohole, noch schwerer Glyzerin, Harnstoff, Erythrit und schließlich am langsamsten die sechswertigen Alkohole, Hexosen, Aminosäuren und die Neutralsalze der organischen Säuren. Und doch handelt es sich hier nicht um Verhältnisse der Molekulargröße. Ein anderes Mittel, die Permeabilität von Stoffen zu zeigen, besteht darin, daß man solche Stoffe, beziehungsweise Zellen auswählt, deren Inhaltstoffe mit den zu prüfenden unlösliche Niederschläge geben wie die Gerbstoffe mit den Alkaloiden und die bei Zufügen von Wasser wieder in Lösung gehen. Schließlich beruht ein in den Händen von Ruhland äußerst wichtig gewordenes Verfahren darin, auf die Zelle Vitalfarbstoffe wie Methylenblau, Safranin, Thionin, Nilblau einwirken zu lassen und eventuelle Färbungserscheinungen zu beobachten. Wir müssen auf die wichtigen Arbeiten von Ruhland etwas näher eingehen.

Die Frage, welcher Art das Lösungsvermögen der Protoplasma-Oberflächenschicht für die ins Plasma diosmierenden Stoffe beschaffen sein muß, beantwortete Overton in der Weise, daß die Zellen sich so verhalten, als ob sie von einer fettartigen Membran umgeben wären, so daß nur jene Stoffe eindringen könnten, die in den lipoiden Substanzen der Oberflächenschicht löslich sind, während andersartige Stoffe Plasmolyse hervorrufen; und zwar wird das Eindringen umso langsamer erfolgen, je kleiner der Verteilungs-

quotient Lipoid : Wasser ist. Dieser Satz wurde auch tatsächlich von Overton in vielen Beispielen bestätigt gefunden, so wenn aus dem Glyzerin, das langsam eindringt, durch Chlorsubstitution das Monochlorhydrin geschaffen wurde, das fettlöslicher ist und auch schneller diosmiert; weitere Substitutionen der Hydroxyle im Glyzerin durch Chlor oder Einführung von Methylgruppen in den Harnstoff vermehren die Permeabilität im Einvernehmen mit der Fettlöslichkeit noch mehr. Die Alkaloide sind leichter lipoidlöslich als ihre Salze und dringen auch leichter ein. Besonders schlagend erwies sich die narkotische Kraft zahlreicher Anästhetika, welche mit der Lipoidlöslichkeit parallel geht und umso größer ist, je größer der Verteilungsquotient Öl : Wasser ausfällt. Ferner wurde festgestellt, daß die vital färbenden Farbstoffe lipotrop sind, und Overton schloß daraus, daß diese Farbstoffe eben deswegen in die lebende Zelle gelangen, weil diese sich mit einem Lipoidhäutchen umgibt; allerdings sind manche dieser Farben in Öl unlöslich, und es mußten deshalb die eigentlichen Lipoide, speziell Lezithin und Cholesterin als die wichtigsten Konstituenten der Plasmahaut angesprochen werden. Diese einseitige Annahme einer nur aus wasserunlöslichen Lipoiden bestehenden Oberflächenschicht des Plasmas mußte aber schon deswegen aufgegeben werden, weil dadurch das leichte Eindringen von Wasser nicht verständlich wurde, und wenn auch Lezithin in Wasser quellbar ist, so wäre mit der Annahme des Lezithins als Plasmahautbildners wieder die Ausnahmestellung der lipoidlöslichen Stoffe bezüglich ihres Eindringens unverständlich. Die obige Hypothese umgeht diese Schwierigkeit, indem sie für die Plasmahaut eine Barrière unlöslicher aber hydrophiler und solcher Anteile in Anspruch nimmt, die sich in Wasser lösen, so daß diese letzteren die lipoidunlöslichen Stoffe, also Eiweißlösungen, Wasser und Kristalloidlösungen passieren lassen. Einen wichtigen Einwand hat nun Ruhland auch dieser Hypothese entgegengestellt, indem er nachwies, daß stark lipoidlösliche Farbstoffe wie Prune pure bei ihrem Durchgange nicht in der Oberflächenschicht gespeichert werden, sondern daß entweder das ganze Plasma ungefärbt bleibt oder wenigstens die Hautschicht keine tiefere Färbung zeigt als das übrige Plasma, was seiner Ansicht nach der Fall sein müßte, wenn Lipoide in der Oberflächenschicht vorhanden wären. Dies scheint mir nun allerdings nicht ganz berechtigt, denn angenommen, die Lipoide wären an der Oberfläche nicht anders verteilt als im Innern, so

könnte es an sich zu keiner differenten Färbung kommen, wo aber gar keine Färbung auftritt, könnte man sich vorstellen, daß der Farbstoff mit Plasmakörpern farblose Verbindungen eingeht oder zur Leukobase reduziert wird. Ruhland selbst weist darauf hin, daß die Löslichkeitsverhältnisse ganz andere sein dürften, wenn die Lipoide chemisch am Plasma haften. Aus diesem Grunde ist auch kein Gegenargument gegen die Ansammlung der Lipoide an der Oberfläche abzuleiten, welche vielmehr aus der großen Oberflächenaktivität derselben sehr plausibel wird. Eine Farbstoffaufnahme in die Zelle wird übrigens erst sichtbar, wenn eine Speicherung desselben stattfindet, es ist also nur dann möglich, über das Eindringen eines Farbstoffes ins Plasma etwas auszusagen, wenn er darin gespeichert wird, d. h. wenn er Verbindungen eingeht, die unlöslich oder kolloid löslich sind und deshalb schwer permeieren. Overton hatte gefunden, daß die stark lipoidlöslichen basischen Farbstoffe leicht aufgenommen und aufgespeichert werden, während dies bei den schwer oder nicht lipoidlöslichen sauren Farbstoffen nicht der Fall war; nun ist das Eindringen basischer Farbstoffe dadurch erklärlich, daß der Zellsaft gewöhnlich organische Säuren, namentlich solche von Gerbstoffcharakter enthält, welche sich mit den Farbstoffen zu unlöslichen Salzen verbinden, so daß die Speicherung der Farbstoffe hier demselben Vorgang entspricht, wie die Speicherung des Zuckers als Stärke, wodurch ebenfalls die Möglichkeit des weiteren Nachdringens von löslichem Kohlehydrat gegeben ist, so daß in unserem Falle größere Mengen Farbstoff in die Zelle gelangen. Saure Farbstoffe dagegen vermögen mit Zellbestandteilen keine Verbindung einzugehen und werden auch nicht gespeichert. So wurde in den Versuchen Ruhlands von den Phthaleinen, die z. T. fettlöslich sind, aber sauren Charakter aufweisen, nur das basische Rhodamin gespeichert. Ruhland fand nun, daß von basischen Farbstoffen trotz ihrer Unlöslichkeit in Lipoiden fast augenblicklich Methylgrün, Thionin, Neublau R, Azophosphin GO, Malachitgrün, Bismarckbraun eindringen, während die in Lipoiden sehr leicht löslichen Farbstoffe wie Viktoriablau, Nachtblau, Baslerblau, Rhodamin G, Diazingrün, gar nicht oder langsam permeieren. Die Zellen mit gerbstoffhaltigen Vakuolen zeigen mit Sicherheit, daß die Farbstoffe nicht eindringen, da sie mit Gerbsäuren unlösliche Tannate bilden müßten. Es gibt, wie Ruhland gefunden hat, sieben basische Farbstoffe, die, obwohl ganz lipoidunlöslich, sehr schnell in Pflanzenzellen eindringen und fünf weitere Farbstoffe, die, obwohl leicht lipoid-

löslich, von der Oberflächenschicht nicht durchgelassen werden. Unter den sauren Farbstoffen drangen sechs Farbstoffe, obwohl leicht lipoidlöslich, nicht in die lebende Zelle ein, wiewohl sie die Zellulosehaut momentan durchdringen und von totem Kern und Plasma ebenfalls leicht aufgenommen werden. Eine große Zahl lipoidunlöslicher saurer Farbstoffe werden schneller oder langsamer vom lebenden Plasma durchgelassen, aber auch andere lipoidunlösliche Stoffe wie starke Mineralsäuren und Laugen dringen augenblicklich in lebendes Plasma ein, eine ganze Gruppe von Bakterien ist diosmotisch dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Salze augenblicklich in die Zelle eindringen, wobei auch nicht einmal anfänglich selbst durch stark hypertonische Lösungen Plasmolyse bewirkt wird; dagegen nehmen Hefezellen das lipoidlösliche Chloralhydrat nicht auf, es erzeugt dauernd Plasmolyse und bewirkt auch demgemäß keine Narkose, während wieder die lipoidunlösliche Laktose sehr schnell eindringt; auch die bekannten Narkotika Chloroform, Äther dringen in Hefezellen rasch ein: dies alles zeigt, daß die Oberflächenschicht nicht nur aus unlöslichen Lipoiden bestehen kann, sondern daß die Lipoide ebenso die Durchgangspforte für lipoidlösliche Substanzen vorstellen wie das Durchgangsvehikel für lipoidunlösliche. Wenn also die Durchlässigkeit der Oberflächenschicht für lipoidlösliche Stoffe geprüft wird, so gilt die Untersuchung nur für einen Teil der Oberflächenkonstituenten, und wird das Verhalten lipoidunlöslicher Stoffe geprüft, für die anderen Anteile der Oberflächenschicht. Höber betont, daß die Zelle für lipoidlösliche Stoffe zu jeder Zeit durchlässig ist, die Zellen können sich gegen lipoidlösliche Stoffe nicht verschließen, die Lipoide bedingen also eine passive, physikalische Permeabilität der Zellen. Dagegen sind für lipoidunlösliche Stoffe die Zellen bald offen, bald geschlossen, die hierhergehörige Permeabilität ist ein an die Lebenstätigkeit gebundener Vorgang in der Plasmaoberfläche, was Höber physiologische Permeabilität nennt. Wir können hinzufügen, daß die „physiologische“ Permeabilität die „physikalische“ gelegentlich auch überwiegt, denn es gibt auch lipoidlösliche Stoffe, die nicht eindringen können. Das Plasma bildet also ein kolloides Gebilde von Proteinstoffen, Lipoiden, Wasser, in welchem fortwährend physikalisch-chemische Veränderungen sich abspielen, die in Adsorptionsvorgängen und vielleicht lockeren chemischen Bindungen der Plasmakonstituenten beruhen. Sind die Eiweißstoffe geschädigt

oder in bezug auf ihr kolloides Verhältnis untereinander und zu den anderen Plasmabestandteilen alteriert, so macht sich lediglich die Lipoidpermeabilität geltend, wir können also dann die Lipoidpermeabilität allein studieren, wie das jüngst durch Czapek geschehen ist. Es fragt sich, ob in diesen sehr wichtigen Versuchen die volle Lebensaktivität der Zelle erhalten war; es will uns vielmehr scheinen, als ob dies nicht der Fall gewesen wäre, ohne daß man aber geradezu von „postmortalen" Verhältnissen sprechen könnte. Sehr hübsch vergleicht Lepeschkin „die kolloiden Teilchen des Protoplasmas, welche im flüssigen Dispersionsmittel des letzteren stets ihre Brownsche Bewegung ausführen, mit beweglichen Gläsern und Fläschchen eines chemischen Laboratoriums, die verschiedenartige Reagentien enthalten und bei deren gemeinsamer Berührung Reaktionen erfolgen. Vernichtet man aber die kolloidale Zerteilung der Plasmastoffe, indem man z. B. durch die Einführung von Ionen, Giften usw. kolloidale Teilchen des Protoplasmas zusammenfließen oder zusammenkleben läßt, d. h. die Koagulation der Plasmastoffe hervorruft, so vernichtet man das Leben. Alle Reagentien, Gläser und Fläschchen des Laboratoriums werden damit in einem Haufen geworfen, von den Arbeitstischen in die Laden weggebracht und die Reaktionen, welche im lebenden Organismus stattfinden, unmöglich gemacht." Nicht nur durch Chemikalien, auch durch rein mechanische Störungen ist man imstande, den äußerst labilen kolloiden Zustand der Plasmastoffe zu alterieren. Wir dürfen vielleicht annehmen, daß in jenen Fällen, wo, wie in Czapeks Versuchen, die Lipoidlöslichkeit zur Beobachtung kommt, noch nicht die „beweglichen Reagentien, Gläser und Fläschchen des Laboratoriums auf einen Haufen geworfen sind", wohl aber, daß ihre Beweglichkeit, d. h. die charakteristischen Kolloid-Zusammenhänge gestört sind, so daß nicht alle so reagieren, wie sie während der höchsten Lebensaktivität reagieren müssen, nämlich Import und Export überwachend und regulierend, daß also mit Höbers Wort, die physiologische Permeabilität vernichtet ist und allein die physikalische herrscht. Daraus würde sich aber ergeben, daß nicht die Oberflächenschicht des Plasmas allein, wie man seit Overtons Ergebnissen zu glauben geneigt war, darüber entscheide, was im Plasma zur Reaktion komme und was nicht, sondern daß dafür alle Plasmabestandteile maßgebend seien. Man kommt am besten zu einer Vorstellung, wenn man die hydrophilen Lipoide tatsächlich als „Kitt" der Plasmaproteine ansieht, sei

es als einen mehr mechanischen, sei es als einen mehr chemischen, und wenn man annimmt, daß die Lipoidlöslichkeit eines Stoffes die Alteration der zusammenhaltenden Substanzen bewirke. Die Narkose durch in den hydrophilen Kolloiden lösliche Stoffe wie Alkohole, Äther, Chloroform bewirkt dann eine reversible Alteration des Plasmas, reversibel solange, als nur die physikalische Kittsubstanz der Lipoide in Reaktion gezogen und damit ihrer normalen Funktion im Plasma entzogen ist. Sind aber die Eiweißkomponenten des Plasmas auf irgend eine Weise in dem kolloiden Zusammenhang untereinander und mit den anderen Plasmastoffen gestört, dann findet intensive Schädigung bis Tod des ganzen Zellebens statt. Ebenso wie die Endosmose mancher lipoidlöslicher Stoffe auf ihrer Auflösung in den Lipoidbestandteilen der Oberflächenschicht (natürlich nicht nur der Oberflächenschicht, sondern aller Plasmapartien) beruht, so auch die Exosmose vieler Substanzen.

Ruhland[1]) hat in ausgedehnten, mit einer großen Reihe von Farbstoffen durchgeführten Untersuchungen gezeigt, daß die Aufnahmefähigkeit der lebenden Zellen durch die räumlichen Verhältnisse der Teilchen der Farbsole und der Poren des Plasmahautgels bestimmt wird, so daß dieses wie ein Ultrafilter wirkt, das Sole unterhalb eines bestimmten Dispersionsgrades nicht mehr passieren läßt. Für diese Versuche wurde ein 20 proz. Gelatinegel benutzt, und die hier gefundenen Ergebnisse stimmten mit jenen der vitalen Versuche vollkommen überein; es konnte sogar auf Grund der Gelversuche vorausgesagt werden, ob ein bestimmter Farbstoff von lebenden Pflanzenzellen aufnehmbar sein würde oder nicht, ob er langsam passieren werde oder schnell. Auch hier ist also die Annahme bestätigt, daß lediglich der kolloide Zusammenhang der Teilchen beim Passieren des Plasmas eine Rolle spielt; damit ist also die durch die Geldiffusion definierte Größe der Teilchen das ausschlaggebende Moment für die Diffusion geworden. Dieser Ultrafiltertheorie fügen sich gleicherweise basische wie saure Farbstoffe, also positiv wie negativ geladene. Dabei kann man natürlich beobachten, daß die Säurefarbstoffe bei gleicher Beweglichkeit in Gelen fast stets bedeutend langsamer in der Zelle sichtbar

---

[1]) W. Ruhland, Bioch. Zschr. **54** (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **31** (1913), Jahrb. f. wiss. Bot. **51** (1912), Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912), Biol. Centralbl. **33** (1913), Kolloidzeitschr. **12** (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **26a** (1908), Zschr. f. Bot. **1** (1909); E. Küster, Jahrb. f. wiss. Bot. **50**, 261 (1911).

werden als basische, was eben damit zusammenhängt, daß die sauren Bestandteile des Zellsaftes mit den basischen Farbstoffen zu schwer diosmierenden unlöslichen Verbindungen zusammentreten, wodurch für das rasche Nachdringen von neuem Farbstoff das nötige osmotische Gefälle unterhalten wird. Bei den sauren Farbstoffen können wir mit Ruhland annehmen, daß es sich um eine Erniedrigung der Dispersität durch Einwirkung anderer dem Zellsaft eigener Kolloide nach Art der gegenseitigen Ausflockung kolloider Lösungen, also um elektrische und Adsorptionsvorgänge handelt. Durch diese Annahme wird auch das Verhalten der Zellen, welche vom aufgenommenen Säurefarbstoff erfüllt sind, verständlich. Dabei treten nämlich niemals Entfärbungen auf, während bei basischen Farbstoffen solche sehr häufig beobachtet werden können, indem wahrscheinlich infolge spontaner hydrolytischer Dissoziation des Farbsalzes die allmähliche Exosmose der freien Farbbase ermöglicht wird. Die infolge chemischer Bindung und Speicherung des basischen Farbstoffes bewirkte Aufrechterhaltung des osmotischen Gefälles ist auch für die Schnelligkeit des Eindringens basischer Farbstoffe maßgebend, während die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden oder durch Elektrolyten meist sehr langsam verläuft. Ruhland hat übrigens den Beweis geführt, daß der Durchtritt der elektronegativen, meist lipoidunlöslichen Säurefarbstoffe mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt wie jener der basischen, meist lipoidlöslichen Farbstoffe, wenn die Dispersität die gleiche ist, und daß die Verzögerung ihres Sichtbarwerdens sekundär auf der Speicherungsart beruhte. Wurden lebende ungefärbte Parenchymzellen in 1—3%ige, tief gefärbte Lösungen der höher dispersen Säurefärbstoffe übertragen, so war der Farbstoff schon nach wenigen Minuten bis nahe zum Konzentrationsgleichgewichte mit der Außenlösung in die Zellen eingedrungen, er ist aber hier nicht gespeichert, d. h. nicht durch eine Speicherungsreaktion mit Zellinhaltsstoffen indiffusibel geworden; daher muß man das Präparat, soll die Färbung sichtbar werden, ohne Auswaschen rasch in eine sehr stark hypertonische Zucker- oder Salzlösung übertragen und kann dann in der Tat in der durch Plasmolyse stark verkleinerten und konzentrierten Vakuole die Färbung wahrnehmen. In Wasser gelegt, verblaßt die Vakuole allmählich, weil der Farbstoff exosmiert, während das bei den durch chemische Verbindung festgehaltenen basischen Farbstoffen nicht möglich ist. Die Ultrafiltertheorie hat sich auch bei Versuchen mit zelleigenen Kolloiden

bewährt. Von Pflanzenzellen wurden die im Gelatinegel unbeweglichen Hydrophilkolloide Gerbstoff, Inulin usw. nicht, wohl aber das leicht bewegliche Saponin aufgenommen. Besonderes Interesse verdient indessen nach dieser Richtung das Verhalten der Enzyme. Schon Hofmeister hatte die Bedeutung der Kolloidnatur der Enzyme nach zwei Richtungen betont: die Enzyme als chemisches Werkzeug der Zelle sind durch ihre Kolloidbeschaffenheit vor dem Ausschwemmen aus der Zelle geschützt, dem sie infolge des die Zelle fortwährend durchsetzenden Diffusionsstroms sonst verfallen wären, und ferner wird daraus ihre infolge chemischer Gründe zu fordernde Lokalisierung in der Zelle gefolgert. Enzyme diffundieren nun überaus leicht durch Gele, so leicht wie die leicht beweglichen Anilinfarbstoffe, so daß man bei ihnen eine hohe Dispersität annehmen muß. Aus diesen Resultaten im Einvernehmen mit der Übereinstimmung des sonstigen vitalen und Verhaltens in Gelen folgt, daß alle Enzyme wie Invertase, Diastase, Oxydase auch leicht durch die lebende Plasmaoberfläche durchtreten müssen. Der Satz von Hofmeister, die Kolloidnatur der Enzyme allein sichere diese vor der Ausschwemmung aus der Zelle, ist also nicht aufrechtzuerhalten, im Gegenteil, sie vermögen weit leichter zu passieren als die meisten dissoziierten Stoffe. Während also die sog. Ektoenzyme durchaus nicht an das Plasma gebunden sind, sehen wir doch andere fest an das Stroma gefesselt, sie gehen nicht einmal in Spuren in die Außenflüssigkeit über. Anderseits konnten manche Autoren auch das Eindringen von Enzymen in lebende Zellen, so die Endosmose von proteolytischen Enzymen in keimende Samen feststellen. Allerdings ist es vielen anderen wieder in keinem Falle gelungen, solche Endosmosen zu bewirken. Aber es wurde auch schon oben darauf hingewiesen, daß sich die verschiedenen Stoffe bezüglich Endosmose und Exosmose gleich verhalten können, aber nicht müssen, daß aber das, was für andere Stoffe gelten kann, für Enzyme keineswegs gelten muß. Enzyme, die vom Plasma gebildet, abgespalten werden, sind aus Nahrungsstoffen hervorgegangene, mit besonderen aktiven Molekulargruppen ausgestattete Stoffe, sie sind, vom Plasma ausgehend, gewissermaßen an dieses angepaßte Lebensteilchen, während ein Enzym, das der Zelle von außen dargeboten wird, für diese die Bedeutung eines toten indifferenten Stoffes haben kann. Die Affinitäten an Plasmabestandteile mögen in diesem Falle fehlen, während sie sonst zur Bildung der permeierenden Lösungsverbindung disponieren.

Auf alle Fälle kann man das Vermögen der Enzyme, durch das Plasma durchzugehen, nicht in Abrede stellen. Die Enzyme zeigen besonders leichte Geldiffusibilität und sind vielleicht den Hydrophilkolloiden zuzuzählen. Wenn also der kolloide Charakter der Enzyme nicht allein, wie Hofmeister will, das Festgehaltenwerden in der Zelle erklärt, so ist er im Gegenteil dazu angetan, ihre leichte Diffusibilität zu erklären, und wir müssen uns nach einer andern Erklärung dafür umsehen, daß ja tatsächlich die meisten Enzyme von der Zelle festgehalten werden. Wir können uns vorstellen, daß die Enzyme ebenso in der Zelle festgehalten werden wie die basischen Farbstoffe, nämlich auf Grund von chemischen Verbindungen, welche ihre Diffusibilität aufheben, und auch ihre Lokalisierung an bestimmten Stellen des Plasmas und für bestimmte Aufgaben wird aus ihren spezifischen Affinitäten verständlich, die sie eben für bestimmte Verbindungen befähigen. Eine solche Verbindung muß durchaus keine Inaktivität des Enzyms bedingen, denn wir wissen z. B., daß Invertase auch im adsorbierten Zustande wirksam ist und selbst, wenn wir uns diese Verbindung nicht nur als adsorptiv-physikalische, sondern als rein chemische vorstellen, ist damit nicht gesagt, daß die wirksamen Affinitäten nicht freibleiben können. Wir wissen übrigens, daß die Verkettung der Enzyme mit Plasmateilen so fest sein kann, daß auch postmortal keine Trennung von Enzym und Plasma erfolgt; das ist z. B. der Fall bei der Alkoholoxydase, dem Enzym der Milchsäuregärung, manchen proteolytischen Enzymen. Dagegen stellen die Ektoenzyme offenbar sehr lockere Verbindungen vor, die leicht vom Protoplasma abgestoßen werden und deren Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz fortgesetzt dann erfolgt, wenn ein in der Außenflüssigkeit befindlicher angreifbarer Stoff Enzym in Anspruch nimmt. Diese Bindung des Enzyms an Plasmabestandteile ist auch der Grund, weshalb es so schwer ist, Enzympräparate ohne Eiweißreaktionen zu erhalten. Beim Tode des Plasmas wird wohl in den meisten Fällen die Bindung von Enzym und Plasma gelöst, aber der in Wasser lösliche Enzymanteil stellt noch immer eine Eiweißverbindung dar, in welcher die spezifisch enzymatische Gruppe frei wirkend ist; sie ist also nicht jene, mit der das Enzym an Eiweiß verankert ist, und gerade aus diesem Umstande dürfen wir schließen, daß es sich in der lebenden Zelle nicht anders verhalten wird; im Tode findet dann ein Herausdiffundieren der Enzym-Eiweißverbindung in die Außenflüssigkeit statt, es ist

eine in Wasser emulsoid lösliche Verbindung, welche exosmiert, in manchen Fällen, so bei Monilia-Invertase geschieht dies aber erst nach Zerstörung der Zellhaut; hier ist die Eiweiß-Enzymverbindung wohl auch wasserlöslich, aber zu hochkolloid, um herausdringen zu können. Auf das Eintreten chemischer Prozesse innerhalb der Plasmabestandteile beim Permeieren der Stoffe weist auch die zuerst durch Tröndle studierte Erhöhung der Permeabilität durch Licht und Wärme. Auch hier dürfte es sich darum handeln, daß lockere Verbindungen des Plasmas gelöst und Affinitäten für neue Verbindungen disponibel werden.

Mit der Lipoidpermeabilität hat sich in letzter Zeit besonders F. Czapek beschäftigt und ist zu höchst bemerkenswerten Ergebnissen gekommen. Er fand zunächst, daß die Gerbstoffexosmose aus den subepidermalen Blattzellen von Echeveria unter der Einwirkung verschiedener Alkohole bei Konzentrationen beginnt, welche dieselbe Oberflächenspannung haben, was mit dem Ausdruck „äquikapillar" bezeichnet wird. Durch Traube wurde festgestellt, daß in der Reihe der homologen Alkohole die Oberflächenaktivität von Glied zu Glied mit dem Koeffizienten 3 zunimmt, so daß der nächst höhere Alkohol, um eine bestimmte Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erzielen, nur im dritten Teil der Konzentration des nächst niedrigeren einwirken muß, vorausgesetzt, daß molare Lösungen verwendet werden; diese Erniedrigung geht mit der Giftigkeit parallel: die narkotische Wirkung der homologen Alkohole und Ester nimmt ebenso wie die Oberflächenaktivität von Glied zu Glied mit dem Koeffizienten 3 zu. Die Versuche von Czapek bestätigten die volle Gültigkeit dieser Regel von der gleichen physiologischen Wirksamkeit äquikapillarer Lösungen bei allen Gliedern der Alkoholreihe auch für Pflanzenzellen, und zwar entfalten die Alkohole ihre Wirkung bei einer kritischen Tension von 0,685, die Spannung des Wassers gleich 1 gesetzt; unter den typischen Narkoticis gibt es nun solche, welche bei eben dieser Tension, wie auch solche, die schon bei erheblich geringerer Tensionserniedrigung wirken. Die Spannungserniedrigung fällt somit nicht mit der Narkosewirkung zusammen. Daraus ist zu schließen, daß die Vorgänge der Narkose sich im innern Zellplasma abspielen dürften, wie wir ja schon vorher argumentiert haben. Die Wirkung der Narkotika ist wohl primär eine Beeinflussung der Lipoide, eine „kittlösende", aber die Narkosewirkung als solche kommt erst durch Beeinflussung der physio-

logisch wirksamen Plasmabestandteile zustande. Czapek konnte nun die merkwürdige Tatsache aufdecken, daß nicht allein die gesättigten Alkohole bei der Konzentration 0,68 bis 0,69 des Wassertensionswertes bei Pflanzenzellen Exosmose zu erregen beginnen, sondern auch andere organische Stoffe der verschiedensten chemischen Natur in ihren wässerigen Lösungen, sofern sie nicht schon aus anderen Gründen in geringeren Konzentrationen toxisch wirken, bei derselben Oberflächenspannungsgrenze Exosmose hervorrufen. Der chemische Charakter aller dieser Stoffe übt keinen Einfluß auf ihr Verhalten zur Oberflächenschicht des Plasmas, der kritische relative Wert der Oberflächenspannung 0,685 kehrt bei allen untersuchten Verbindungen mit geringen Schwankungen wieder, ob es sich nun um Alkohole, Säuren, Ketone, Ester handelt. Daraus ließe sich schließen, daß die Oberflächenschicht des Plasmas eine normale Oberflächenspannung von dem Betrage 0,685, die Tension des Wassers gleich 1 gesetzt, besitzt; dazu kommt, daß Neutralfette, welche Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren reichlich enthalten, in ihren gesättigten Emulsionen die genannte Oberflächenspannung nie unterschreiten, welche Übereinstimmung den Gedanken nahelegt, daß solche Triglyzeride in der Oberflächenschicht vertreten und für die Permeabilität von Wichtigkeit seien. Wenn Lepeschkin aus seinen Versuchen über die tödliche Einwirkung der Hitze auf das Protoplasma folgert, daß diese im wesentlichen in einer Koagulation der Proteïnstoffe bestehe, so muß wohl auf Grund unserer heutigen Kenntnisse auch die leichte Denaturierbarkeit der Oberflächenphosphatide als maßgebend dafür in Betracht gezogen werden. Aus diesen Versuchen folgt, daß die Koagulation und Denaturierung eine Funktion von Temperatur und Erwärmungsdauer ist, so daß innerhalb langer Zeiträume auch relativ niedere Temperaturen den genannten Effekt bewirken; die bekannten Erscheinungen des Alterns bei Kolloïden fallen vielleicht in den Rahmen dieser Abhängigkeit; aber selbstredend kann hier ebensowenig wie bei der Beeinflussung durch andere äußere Faktoren von der alleinigen Beeinflussung des Plasmas durch Temperaturen gesprochen werden, sondern mittelbar sind es andere Faktoren wie gesteigerte Atmung und andere Lebensvorgänge, welche zusammen einen Bewirkungskomplex bilden, der der Tätigkeit des Plasmas schließlich ein Ende machen kann, so daß durch die Temperatur im wesentlichen eine Umsteuerung der vitalen Reaktionen nach bestimmter Richtung gegeben wäre, wobei die direkt durch die Temperatur

bewirkte Koagulation oder das schnellere Altern mit einen Faktor zu diesem Komplex beisteuerte. Von besonderem Interesse sind die Versuche über die Einwirkung von Säuren auf das Plasma, bei welchen es sich herausstellte, daß alle Säuren gleichmäßig bei der Grenzkonzentration $^n/_{6400}$ ihre Wirkung auf die diosmotischen Eigenschaften der Oberflächenschicht zu äußern beginnen, und daß die spezifische Wirkung des Wasserstoffions dafür in Frage kommt. Dieser Wert stimmt mit jenem überein, den Kahlenberg und True bei ihren Versuchen über die Hemmung des Längenwachstums von Lupinenwurzeln erhoben hatten. Der Punkt, an welchem die Gerbstoffexosmose aus der Zelle beginnt, würde danach mit dem Punkt übereinstimmen, bei welchem jene Hemmung erfolgt, so daß also Wachstumshemmung in jenem Moment eintreten würde, in welchem die diosmotischen Eigenschaften des Plasmas geändert wurden. Das ist ja auch ganz begreiflich, denn der Zuwachs ist naturgemäß als das Endglied einer Reaktionskette anzusehen, welche gestört wird, wenn die normale Durchlässigkeit des Plasmas sich ändert. Die Versuche, Säuren verschiedener Konzentration auf Natriumoleat einwirken zu lassen, ergaben, daß sich eine Oleatlösung von dem Gehalte $^n/_{1200}$ gegen Säure ebenso verhält wie die lebende Plasmahaut, auch hier liegt die der Giftigkeitsgrenze entsprechende Verseifungsgrenze bei $^n/_{6400}$ Normalsäure, ebenso wie die Grenze, bei welcher Oleatlösung, die den Zellen von Echeveria dargeboten wird, nicht mehr Gerbstoffexosmose hervorruft, der Konzentration $^n/_{1200}$ entspricht. Damit wäre ein Mittel gegeben, um die Konzentration der ölartigen Stoffe in der Oberflächenschicht des Plasmas zu bestimmen: „Ähnlich wie die Bestimmung des osmotischen Druckes ein gewisses Maß abgibt für die Gesamtmenge der im Zellsaft vorhandenen osmotisch wirksamen Substanzen, so gibt uns der Betrag der Oberflächenspannung der Plasmahaut gewisse Anhaltspunkte zur Sicherstellung der in der Plasmahaut hauptsächlich vorhandenen Lipoide." Indessen fand auch Czapek, daß die Oberflächenschicht der verschiedenen Zellen recht verschieden zusammengesetzt sein muß, denn wenn die relative Tension des Plasmas bei Echeveriazellen mit der maximalen Tensionserniedrigung von Neutralfettemulsionen ungefähr übereinstimmt, so wird man hier an die Gegenwart solcher Stoffe in der Oberflächenschicht denken können; wenn dagegen lebende Hefezellen ohne Schaden bis 15 % Alkohol aushalten, so muß hier die Tension wesentlich niedriger sein und man kann an Stoffe denken,

welche die Oberflächenspannung des Wassers ebenso wie Äthylalkohol auf die Hälfte herabdrücken können, z. B. Cholesterine und Lezithine. Freilich müssen wir, wenn die bekannte größere Widerstandsfähigkeit von Samen, Sporen, Konidien in Betracht gezogen wird, annehmen, daß sich der Zustand der Oberflächenschicht in diesen Entwicklungsstadien ändert, was aber insofern keine Schwierigkeiten bereitet, als ja sicherlich durch die hier vor sich gegangene Entquellung wohl nicht Differenzen in der Qualität oder quantitativen Verteilung der Plasmastoffe, aber eine Veränderung ihres kolloiden Zustandes sich vollzogen hat. Nothmann-Zuckerkandl[1]) untersuchte die Hemmung der Plasmaströmung durch Narkotika und fand im wesentlichen die Traubesche Gesetzmäßigkeit bestätigt, nach welcher narkotische Wirkung und Oberflächenaktivität in den homologen Reihen vieler Stoffe in gleicher Weise, nämlich mit dem Faktor 3 ansteigt; wir hätten also in der Hemmung der Plasmaströmung einen narkotischen, durch Beeinflussung der proteinverbindenden Lipoide hervorgerufenen Vorgang zu sehen. Beim Äthylalkohol stellte sich heraus, daß die Kurve für Konzentration und Zeit — die Wirkung eines Stoffes erweist sich als Funktion dieser beiden Größen, so daß man oberhalb eines gewissen Schwellenwertes mit schwächeren Konzentrationen denselben Effekt erzielen kann wie mit stärkeren Konzentrationen bei kürzerer Versuchsdauer — den Kurven für den Verlauf monomolekularer Reaktionen gleicht, was bei den höheren Alkoholen nicht mehr der Fall war. Auch Adsorptionsisothermen waren die Kurven nicht, denn für diese ist geradliniger Verlauf charakteristisch. Es verhält sich also hier wie beim Längenwachstum, auch die Plasmaströmung ist offenbar ein Komplex von Erscheinungen, für den die Aufnahme der Alkohole oder anderer Stoffe in die Zelle nur ein Glied vorstellt, und wenn die Hemmung der Strömung durch Ketone die gerade Linie der Adsorptionswirkung zeigt, so erscheint dieses Resultat als eine mehr zufällige Koinzidenz. Dazu kommt noch, daß für die Aufnahme von Narkoticis ins Plasma wohl nicht allein die Oberflächenschicht maßgebend ist, sondern daß die Lipoidteilchen auch im Innern desselben verteilt sind, und daß dort ebenso wie außen Narkotika nach dem Meyer-Overtonschen Gesetz der Teilungskoeffizienten aufgenommen werden, so daß bestimmte Stellen des Plastids, denen ein Einfluß

[1]) Helene Nothmann-Zuckerkandl, Biochem. Ztschr. **51** (1913). B. Kisch, Biochem. Ztschr. **40** (1912).

auf die Reaktionen zukommt, die bei der Plasmaströmung mitwirken, unter andern Verhältnissen in Mitleidenschaft gezogen werden können als die oberflächlichen Schichten. Wie kompliziert das Problem des Eindringens von Stoffen in das lebende Plasma ist, zeigen auch die Arbeiten von Endler, Szücs, Lundegårdh, Osterhout und anderen, in welchen die gegenseitige Beeinflussung gleichzeitig eindringender Stoffe mit bezug auf ihr Durchdringungsvermögen studiert wurde. So fand Endler[1]), daß die Aufnahme von Farbstoffen durch Salze in niederen Konzentrationen gefördert, in höheren gehemmt wird, und zwar ergibt sich für die Hemmung die bekannte Hofmeister-Paulische Anionenreihe, welche auch für die Fällung von Eiweißkörpern maßgebend ist: Nitrat < Chlorid < Sulfat < Tartrat < Aluminat < Salizylat. Abgesehen vom Aluminium beeinflussen die Kationen die Aufnahme von Farbstoffen nicht, während ihre Wirkung bei der Farbstoffexosmose und zwar in der Reihenfolge Na < K < Mg < Ca < Al deutlicher zum Ausdruck kommt. Kommen noch OH- oder H-Ionen dazu, so wird das Bild noch komplizierter, H-Ionen hemmen den Eintritt von Farbstoff in die Zelle, und OH-Ionen kompensieren den hemmenden Einfluß der Neutralsalze auf die Farbstoffspeicherung, ihre Optimalkonzentration ist abhängig von der Konzentration des vorhandenen Neutralsalzes. Die H-Ionen beeinflussen die Wirkung der Neutralsalze auf den Farbstoffaustritt bis zu einem Gehalte an $^1/_{12800}$ Säure nach der obigen Ordnung. Von $^1/_{6400}$ an hemmen sie zunächst den Austritt des Farbstoffes, erst bei einem bestimmten höhern Salzgehalt vermehrt sich wieder die austretende Farbstoffmenge. Bei $^1/_{6400}$ Säure kehrt sich die Anionenreihe um, während die Umkehrung der Kationenreihe in $^1/_{3200}$ Säure deutlich wird, so daß der isoelektrische Punkt für das Plasma von Elodea zwischen den H-Ionenkonzentrationen $1{,}56 \times 10^{-4}$ und $0{,}78 \times 10^{-4}$ gelegen berechnet werden kann. Der isoelektrische Punkt des toten Plasmas liegt tiefer als der des nativen. Durch verschiedene Zuckerarten wird die Farbstoffeinwirkung bei Erreichung einer bestimmten Konzentration gehemmt, eine Hemmung, die durch Alkalizusatz wieder aufgehoben werden kann. Schon früher hatte Szücs[2]) nachgewiesen, daß die Aufnahme basischer Farbstoffe in die lebende Zelle bei Gegenwart bestimmter Elektrolyte verzögert wird, und daß die hemmende Wirkung der Elektrolyte mit der zunehmenden

[1]) J. Endler, Biochem. Ztschr. **42**, **45** (1912).

[2]) J. Szücs, Sitz. Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien **119** (1910).

Wertigkeit des Kations stark steigt[1]); auch bei Gegenwart mancher saurer Farbstoffe wird die Aufnahme der basischen verzögert, jedoch gehorcht diese Hemmung einer andern Gesetzmäßigkeit als die Verzögerung durch Elektrolyte, indem die Wirksamkeit der Elektrolyte in ihren Beziehungen zum Plasma gelegen ist, die der sauren Farbstoffe in einer Salzbildung mit den basischen Farbstoffen, wobei die gebildeten salzartigen Verbindungen nicht einzudringen vermögen. Die hemmende Konzentration des sauren Farbstoffes steigt so streng proportional mit der Konzentration des basischen Farbstoffes, daß man die biologische Methode des Eintritts von Farbstoff zur Ermittlung der Quantität mancher saurer und basischer Farbstoffe benutzen könnte, wenn nicht Nebenreaktionen störend eingreifen. Aus den geschilderten Versuchen über Ionenwirkung auf die Oberflächenschicht und aus der im allgemeinen alkalischen Reaktion des Plasmas kann man schließen, daß an dem Aufbau der Oberflächenschicht negativ geladenes Alkalieiweiß beteiligt ist, und darin stimmen die Versuche von Szücs über Farbstoffaufnahme und deren Hemmung durch Elektrolyte mit den Ergebnissen von Pauli und Handovsky überein, welche zeigen konnten, daß bestimmte Elektrolytwirkungen auf das Alkalieiweiß auf der Vermehrung der elektroneutralen Eiweißteilchen beruhen. Die Bildung der elektrisch neutralen Teile bei Alkalieiweiß nimmt mit der Wertigkeit des Kations stark zu, Elektrolytzusatz von kleiner Konzentration verursacht eine verhältnismäßig größere Vermehrung der elektrisch neutralen Teilchen wie eine konzentriertere Elektrolytlösung. Genau dieselben Verhältnisse finden sich bei der Farbstoffaufnahme in die Zelle wieder, so daß die Entgiftungserscheinungen durch antagonistische Ionenwirkung auf demselben Mechanismus beruhen dürften wie die Aufnahme basischer Anilinfarben bei Gegenwart von Elektrolyten. Man könnte also die Entgiftungserscheinungen mit Hilfe der Farbstoffpermeabilität und deren Hemmung prüfen, wobei man von der Partialfunktion der einzelnen Ionen abstrahieren kann, während die physiologische Funktion der Ionen natürlich von der spezifischen Eigenart der

---

[1]) Hierher gehören auch die interessanten Untersuchungen von W. Brenner (Ber. d. d. bot. Ges. 38, 277 [1920]), daß einige Neutralsalze die Giftigkeit von Säuren stark herabsetzen und daß dafür nicht nur das Kation in obiger Reihenfolge, sondern auch das Anion in Betracht kommt. Der adsorptive Einfluß der Neutralsalze auf das Plasma bezieht sich eben auch auf die H-Ionen der Säure und besteht nicht nur in einem gegenseitigen Ionen-Antagonismus.

einzelnen abhängig ist. Wenn reine Salzlösungen eines einwertigen oder mehrwertigen Ions als Nährlösung geboten werden, so gehen bekanntlich die Zellen schnell zugrunde, während die Giftwirkung solcher reiner Salzlösungen aufgehoben werden kann, wenn geringe Mengen des anderswertigen Ions zugefügt werden, und zwar tritt die Entgiftung um so schneller ein, je höherwertig das entgiftende Ion ist; dabei ist es gleichgültig, ob das zuzusetzende Ion selbst unter den Begriff „Gift" fällt wie Blei, Zink usw. oder ein „Nährstoff" ist wie Kalk, Magnesia usw. Die Bildung der elektrisch neutralen Teile bei Alkalieiweiß nimmt ebenso mit der Wertigkeit des Kations stark zu. Wir haben also einen Parallelismus zwischen den elektrochemischen Vorgängen an Alkalieiweiß, der Hemmung des Farbstoffeintrittes durch Salzlösungen und der Entgiftung durch antagonistisch wirkende Kationen. Damit ist der Gedanke von Pauli[1]) gestützt, daß bestimmte Verbindungen durch Vermittlung chemischer Reaktionen in die Zelle aufgenommen werden und die Oberflächenschicht die Rolle eines Elektrolytüberträgers spielt, der die Ionen bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande bindet, wobei sie durch die Reversibilität des Vorganges auf der andern Seite weiter befördert werden. Damit wäre auch das Prinzip gegeben, nach welchem die lipoidunlöslichen, ernährungsphysiologisch so wichtigen anorganischen Elektrolyte ihren Weg ins Innere der Zelle finden. Werden nun die Bestandteile eines Gemisches auf dem gleichen Wege in die Zelle eingebracht, so müssen sie sich gegenseitig in der Aufnahme hemmen. Von zwei Salzen, die in die Zelle eindringen wollen, wird jedes einen Teil der Plasmahaut in Anspruch nehmen, wodurch das andere verdrängt und so in der Zeiteinheit eine kleinere Menge jedes Ions zur Aufnahme gelangen wird. Zwei in gleichem Sinne geladene Ionen müssen sich danach in der Aufnahme hemmen, und dies ist nach Szücs[2]) die Ursache der antagonistischen Ionenwirkung. Besonders interessant verhält sich nach demselben Autor das Aluminiumion dem Plasma gegenüber. Bei Spirogyra zeigte sich eine primäre Hemmung der Umlagerungen der Chloroplasten beim Zentrifugieren, sekundär eine Förderung dieses Vorganges, wobei die erste Phase auf eine Erstarrung des Protoplasten, die zweite auf eine Auflockerung zurückgeführt wird, eine Auffassung, die ihre Analogie in der Fällung von Eiweiß durch Kupfersalze

[1]) Wo. Pauli, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **113** (1904).
[2]) J. Szücs, Jahrb. f. wiss. Bot. **51** (1912), **52** (1913).

und in einer Wiederauflösung bei größeren Kupferkonzentrationen besitzt. Bei höherer Konzentration des Aluminiumions wird zunächst nur so viel aufgenommen, als zur Erstarrung hinreicht und später, wenn sich schon eine größere Menge in der Zelle befindet, tritt die Wiederauflösung ein, bei niederen Konzentrationen dagegen kann der Prozeß bei der Erstarrung stehen bleiben, wenn es an Aluminium fehlt, um die Wiederauflösung zu bewirken; die Erstarrung verläuft schon bei einer Konzentration des Aluminiumsalzes von 0,0064 n innerhalb einer Minute und die Wiederauflösung erfolgt in konzentrierteren Lösungen ebenfalls sehr rasch. Auch die Aluminiumwirkung, welche eine vitale Erscheinung darstellt, also nichts mit einer dauernden Schädigung des Protoplasten zu tun hat, betrifft nicht allein die Oberfläche. Die Aluminiumwirkung ist also reversibel und steht damit im Gegensatz zu den Wirkungen der Schwermetallsalze und Erdalkalien auf Eiweißkoagulation, die ja irreversibel verlaufen, und es ist sehr bemerkenswert, daß eine so tiefgreifende Zustandsänderung, wie sie die Erstarrung des Protoplasten vorstellt, nicht zum Tode der Zelle führt. Die Erstarrung des Protoplasten wurde durch seine Unplasmolysierbarkeit gekennzeichnet. Hier handelt es sich wohl um je nach dem Elektrolytgehalt verschieden ausfallende Adsorptionszonen, jedoch ließen sich nicht alle Zellen durch Aluminiumionen ihrer Plasmolysierbarkeit berauben, sondern unbeeinflußbar nach dieser Richtung blieben die Zellen der Mittelrippe aus den Blättern von Elodea densa, die Anthocyan enthalten; jedoch steht diese Tatsache nicht mit dem Farbstoffmolekül des Anthocyans selbst in Zusammenhang, sondern mit den Kohlehydratgruppen, aus denen Anthocyan z. T. hervorgeht. Das hat wieder seine Analogie in den Befunden von Pauli und Rona[1]), nach welchen die Elektrolytfällung von Gelatine durch Nichtelektrolyte gehemmt wird. Da das Anthocyan jedenfalls aus einem Medium mit hohem Zuckergehalt entsteht, und die Fällung eines Kolloids in solcher Umgebung gehemmt wird, so ist damit das Verbindungsglied gefunden, warum anthocyanhaltige Zellen nicht zum Erstarren gebracht werden können; demgemäß verhielten sich nicht-anthocyanführende Zellen bei Darreichung genügend hoher Konzentrationen eines Nichtelektrolyten so, als ob sie Anthocyan enthielten. Bei Gegenwart von Harnstoff, der aber vorher in die Zelle eingedrungen

[1]) Pauli und Rona, Hofm. Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 2 (1902).

sein mußte, fand Erstarrung nicht in gleichem Ausmaße statt wie ohne Harnstoff, und der Umstand, daß Harnstoff vorher in die Zelle eindringen mußte, um die Aluminiumwirkung zu paralysieren, zeigt auch wieder deutlich, daß die Wirkung des Elektrolyten sich nicht auf die Plasmaoberfläche beschränkt, sondern das ganze Plasma betrifft. Über das Eindringen der lipoidunlöslichen Salzlösungen hat Osterhout Studien angestellt. Daß alle Nährsalze trotz ihrer Lipoidunlöslichkeit das Plasma durchdringen können, ist bekannt und wir haben früher uns eine Vorstellung darüber gebildet; Loeb hat aus der antagonistischen Wirkung der verschiedenartigen Ionen den Schluß gezogen, daß ihre Wirkung auf die Zelle darin bestehe, daß sie sich gegenseitig am Eindringen ins Plasma hindern. Osterhout[1]) studierte nun besonders den entgiftenden Einfluß von $CaCl_2$ auf NaCl-Lösungen. Spirogyrafäden wurden in mehrere Teile geteilt und gefunden, daß sie in 0,2 m $CaCl_2$ oder in 0,38 n NaCl schon Plasmolyse erlitten, aber weder in 0,195 n $CaCl_2$ noch in 0,375 n NaCl-Lösung. Mischt man 100 cm^3 0,375 n NaCl mit 10 cm^3 0,195 n $CaCl_2$ und legt frische Teile desselben Fadens in diese Lösung, so tritt sofort und sehr ausgeprägt Plasmolyse ein. Wenn also zwei Lösungen gemischt werden, von denen keine imstande ist, Plasmolyse hervorzurufen, erhält man eine Lösung, die stark plasmolysiert; daraus scheint in der Tat hervorzugehen, daß die beiden Salze einander am Eindringen hindern und diese Behinderung ist wieder eine Funktion des elektrischen Verhaltens der Plasmaoberflächenschicht zu den Elektrolyten. Um eine spezifische Kolloidwirkung handelt es sich bei den sichtbaren Veränderungen der Oberflächenschicht, die in verschiedener Weise durch Alkalisalze und durch Erdalkalisalze hervorgerufen werden und die parallel gehen mit einer zunächst reversiblen, später irreversiblen Veränderung der Leitfähigkeit der Zelle. Mischt man beide Lösungen, so bleibt die Leitfähigkeit normal; dies spricht auch wieder dafür, daß das Eindringen in dem einen Fall und die Verhinderung des Eindringens in dem andern auf elektrischen Vorgängen beruht. Die Plasmolyse, welche hier als Mittel zur Messung der Permeabilität verwendet wird, ist ein ebenso bequemes wie oft angewendetes, um das Eindringen oder Nichteindringen eines Stoffes ins Plasma zu beurteilen, eine Methode aber, welche aus den oben angeführten Gründen häufig zu

[1]) W. J. V. Osterhout, Bot. Gaz. **55**, 446 (1913), The Plant World. **16**, 129 (1913), Science **36**, 350 (1912), **37**, 111 (1913).

Täuschungen führen kann. Die Plasmolyse und Deplasmolyse ist abgesehen von dem physiologischen Verhalten des Plasmas nicht nur von der Natur des einwirkenden Stoffes, sondern naturgemäß auch von der Membran abhängig, durch welche der Stoff dringen soll; so wissen wir, daß sich Kautschuk als trennende Membran zwischen Alkohol und Wasser ganz anders verhält als tierische Blase zwischen denselben Flüssigkeiten, daß die Geschwindigkeit der Osmose beider sich je nach der Membran ändert, da eben das Durchdringen auf der Intermediärbildung von Verbindungen des permeierenden Stoffes mit dem Membranmedium beruht. Da nun die Oberflächenschicht des Plasmas, um die es sich zunächst beim Eindringen von Stoffen oder bei der Hervorrufung von Plasmolyse handeln wird, unserer Auffassung nach fortwährend in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung wechselt, ist es begreiflich, daß die Verteilung von Plasmastoffen in der Oberflächenschicht und damit die Art der Durchlässigkeit durch Licht (Tröndle), Wärme (Rysselberghe) und andere Faktoren, welche auf chemische Reaktionen Einfluß nehmen, wie ultraviolette Strahlen beeinflußt wird. In diesem Zusammenhange ist es bemerkenswert, daß Osterhout die Koagulation von Proteinen durch ultraviolettes Licht konstatieren konnte, wobei sich die Reaktion in zwei Phasenabschnitten vollzieht, bei deren erstem durch das Licht eine chemische Veränderung des Proteins bewirkt wird, ohne daß ein sichtbares Koagulum erscheint, während in der zweiten Phase die Koagulation sichtbar wird. Diese Erscheinung steht in Analogie mit den Lichtwirkungen auf Silbersalze, die auch zunächst nicht zu einer sichtbaren Ausscheidung von Silber führen, die vielmehr erst durch Reduktionsmittel bewirkt werden muß. Die erste Phase der Eiweißkoagulation hat einen sehr niedrigen Temperaturkoeffizienten, die zweite einen viel höheren. Ähnliche Beziehungen werden wohl auch bei andern photochemisch-physiologischen Reaktionen statt haben.

Läßt man auf die Zelle konzentriertere Salzlösungen einwirken als der Zellsaft des Plasmas und der Vakuolen selbst ist, so beginnt das Plasma sich von der Zellwand abzuheben und liegt schließlich als Kugel im Hohlraume der Zelle; der Vorgang, welcher Plasmolyse genannt wird, beruht auf dem Entzug von Wasser aus dem Zellinnern durch die dem Konzentrationsausgleich zustrebende konzentriertere Außenlösung und kann wieder rückgängig gemacht werden, wenn man die Zelle in reines Wasser oder eine schwächer

konzentrierte Lösung bringt. Plasmolyse und Deplasmolyse gelten als Zeichen der Lebensfähigkeit der Zelle. Bei Spirogyra beschreibt W. Hecht[1]) den plasmolytischen Prozeß folgendermaßen: „Läßt man zu dem Materiale, das sich in Wasser unter dem Deckglase befindet, vom Deckglasrande aus eine schwache Traubenzuckerlösung langsam zufließen, so verliert zunächst die scharfe innere Kontur der Zellwand an Deutlichkeit. Beim Beginn des Zurückweichens des Plasmaleibes sieht man zwischen diesem und der Zellwand Protoplasma sich flächenhaft ausbreiten. Nach kurzer Zeit treten in dieser homogen erscheinenden Verbindungsmasse kleine blasenartige Gebilde auf. Diese Bläschen vergrößern sich mehr und mehr, bis schließlich im weiteren Verlaufe der plasmolytischen Kontraktion das bisherige Bindeglied zwischen Zellwand und zurückweichendem Protoplasma völlig zerreißt. Während sich dieser Vorgang abspielt, werden in der oberen Flächenansicht der Zelle an verschiedenen Stellen ebenfalls größere und kleinere Blasen teilweise einzeln, teilweise in größerer Anzahl beisammen sichtbar. Fast gleichzeitig hebt sich das Zellinnere, besonders stark an den Rändern, von der Zellwand auf einigen größeren Strecken ab, während es an andern Stellen mit derselben verbunden bleibt. Die Blasen und Bläschen verschwinden meist mit dem weiteren Fortschreiten der Plasmolyse." Bei Epidermispräparaten der Zwiebelschuppen von Allium Cepa wich das in Strömung begriffene Plasma unter dem Einflusse des Plasmolytikums allmählich von jenen Stellen der Zellwand zurück, die von Tüpfeln frei waren, während die mit Tüpfeln besetzten Stellen von der Abhebung nicht betroffen wurden. Dabei bleibt die Plasmaströmung ungestört. Plötzlich legte sich das Plasma an den Stellen zwischen den Tüpfeln der Zellwand wieder fest, so daß sich ein Bild bot, wie es vor Einwirkung des Plasmolytikums bestanden hatte. Dieses Zurückgehen vollzog sich plötzlich, so daß die Deplasmolyse keineswegs durch einen Ausgleich in der Konzentration des Plasmolytikums erklärt werden kann. Vielmehr erklärt sich das scheinbare Rückgängigwerden der Plasmolyse an der mit Tüpfeln besetzten Zellwand so, daß durch das plötzliche Losreißen des Plasmabeleges von einem größeren Teile der Zellwand der durch das Plasmolytikum erzeugte Unterdruck im Innern der Zelle, der seinen ersten Ausdruck in der Abhebung zwischen den Tüpfeln gefunden hatte,

---

[1]) K. Hecht, Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **11**, 137 (1912).

vorübergehend aufgehoben war. Die Plasmaschicht nimmt unter dem Einflusse des Plasmolytikums allmählich so stark an Dicke zu, daß sie die dreifache Stärke der ursprünglichen Dicke erreichen kann, und das so gedehnte Plasma sieht man an einer oder mehreren Stellen in seinem Innern zerreißen. Es handelt sich also bei der Plasmolyse nicht um ein einfaches Losreißen des Plasmabeleges von der Zellwand, sondern das ganze Plasma zerreißt in sich, ein Prozeß, der sich langsam längs der Zellwand fortpflanzt; dabei strömen die Mikrosomen im Plasma weiter. Diese Beobachtung läßt also wieder darauf schließen, daß die plasmolysierende Substanz nicht einfach nur auf die Oberflächenschicht wirkt, sondern es macht den Eindruck, als ob zahlreiche Räume im Plasma durch Oberflächenbildungen voneinander abgetrennt wären und als ob jeder dieser Räume separat, aber ungleichmäßig durch das Plasmolytikum Ausdehnung erführe, so daß schließlich durch die hervorgerufene ungleichmäßige Spannung ein Kollabieren des gesamten Plasmas stattfindet. Beim Beginnen der Zerreißung bilden sich am Rande des zurückweichenden Plasmas dickere Plasmastränge aus und zwischen diesen auch noch äußerst feine Fädchen zwischen Plasmakörper und Zellwand. Die Kontraktion des Protoplasmas vollzieht sich also durchaus nicht glatt, vielmehr ergeben sich im Plasma zahlreiche gesonderte physikalische Vorgänge, die schließlich zur Tendenz des Protoplasten führen, seine Oberfläche gegen das umgebende Medium möglichst zu verkleinern, so daß die Ausbuchtungen an der Oberfläche des sich kontrahierenden Protoplasmaleibes ausgeglichen werden. Die Plasmafäden zerfallen gewöhnlich rasch; anfangs sind ihre Konturen scharf umrissen, dann treten in ihnen spindelförmige Plasmaansammlungen ein, die schließlich zu deutlichen Einschnürungen führen; wir werden derartigen Erscheinungen später noch bei der Plasmorhyse von Plasmodien begegnen. Wenn die Plasmolyse so lange bestehen gelassen wird bis sämtliche Plasmafäden desorganisiert sind, was viele Stunden dauern kann, und wenn man dann versucht, die Plasmolyse rückgängig zu machen, so mißlingt dies gewöhnlich, indem die kontrahierten Protoplasten zwar ihr Volumen vergrößern, aber stets platzen, ehe sie die Zellwand vollkommen erreicht haben. Der kontrahierte Protoplast muß also durch die Plasmolyse Veränderungen erfahren haben. Läßt man die Plasmolyse früher zurückgehen, so kann es vorkommen, daß der sich ausdehnende Protoplast nicht mit allen Plasmafäden sich wieder vereinigt, sondern daß diese abgesondert bleiben, ein

weiterer Beweis dafür, daß durch die unkoordinierten Veränderungen in den einzelnen Plasmaabteilen irreversible Zustandsänderungen in denselben sich vollzogen haben. Der bei der Plasmolyse sich abspielende Zerreißungsvorgang bewirkt aber offenbar auch Konsistenzveränderungen der Plasmaoberfläche, es ergibt sich gewissermaßen eine geringere Viskosität des Plasmas, so daß eine zweite Plasmolyse viel homogener verläuft. Das stimmt alles mit der Annahme einer rein physikalischen Anschwemmung von Lipoiden in der Oberflächenschicht des Plasmas, die durch die Einwirkung des Plasmolytikums Umlagerungen erfährt. Aber es müssen auch Beziehungen zwischen Plasma und Zellwand angenommen werden, und diese innigen Wechselbeziehungen erklären sich wohl durch die zahllosen, die Wand als Plasmodesmen durchsetzenden Plasmastränge. In Anbetracht der großen, durch neuere Untersuchungen festgestellten Zahl von Plasmodesmen, ist es kaum nötig, eine besondere Ansammlung von „Dermatosomen" in der Zellwand anzunehmen, sondern es genügt die Plasmodesmen-Verwachsung der Wand mit dem Plasma, um erstere im Einvernehmen mit ihrer lipoiden Natur als ebenso lebendes und am Stoffaustausch teilnehmendes Gebilde zu betrachten wie das Plasma selbst.

Übrigens mißglückt der Versuch, an Spirogyren die plasmolytische Kontraktion rückgängig zu machen, um sie einer neuen Plasmolyse zu unterziehen, denn diese Zellen überstehen kaum die Deplasmolyse. Wir haben also in den Zwiebelschuppen von Allium Cepa, in den Zwischenlamellen der Blatt- und Blütenstiele von Pontederia einerseits, in den Zellen von Spirogyra anderseits Plasmen von sehr verschiedener Resistenz gegen mechanische und physikalisch-chemisch verändernde Agentien vor uns. Offenbar beruht die Plasmastruktur und die Destruktion bei der Plasmolyse auf den Veränderungen im kolloiden Zusammenhalt der Teilchen. Die infolge Plasmolyse entstehenden Umlagerungen der Plasmateilchen können mikroskopisch verfolgt werden, es bildet sich eine neue Grenzschicht aus; so beschreibt auch Klebs, es sei ihm aufgefallen, wie sich an den Blattzellen von Elodea nach dreitägigem Aufenthalt in 15proz. Rohrzuckerlösung durch erneute Plasmolyse ein äußerst zartes Häutchen vom Protoplasten abheben ließ, das nicht homogen war wie die spätere Zellhaut, sondern ein Netzwerk von feinen Balken und Fäden zeigte. Dort, wo diese Fäden bis an die Zellwand reichen, wurden sie von manchen Beobachtern als Plasmodesmen genommen, wodurch vielfach Irrtümer entstanden

sind. Der plasmolytische Prozeß ist jedenfalls nicht als einfache Loslösung des Plasmas von der Zellwand zu betrachten, die Zellwand steht vielmehr offenbar in einer innigen Verbindung mit der Oberflächenschicht des Plasmas, nach dessen Losreißung eine Neuordnung der Plasmabestandteile in der Oberflächenschicht[1]) bewirkt wird; für die Vorgänge bei der Plasmolyse ist also nicht eine äußere Plasmaschicht maßgebend, welche etwa wie eine Haut halbdurchlässig das Plasma umgeben sollte, sondern das Gesamtplasma mit seinen zahlreichen „Oberflächenschichten" ebenso wie die äußerste Oberflächenschicht. Man hat sich daran gewöhnt, seit de Vries die isotonischen Koeffizienten als physikalisch-chemisches Maß für die Durchlässigkeitsverhältnisse der Zelle anzusehen, besonders seitdem durch die grenzplasmolytische Methode Fittings[2]) und die plasmolytisch-volumetrische Methode Höflers[3]) eine überaus verfeinerte Methodik für diese Größen zur Verfügung steht. Aber gerade diese zur Bestimmung der Grenzkonzentration, in welcher Elektrolyten und Nichtelektrolyten Plasmolyse hervorrufen, und der darauffolgenden Deplasmolyse verfeinerten Methoden haben gezeigt, daß die isotonischen Koeffizienten „gar keine physikalisch-chemischen, sondern physiologische Größen sind, d. h. also, daß sie überhaupt keine Faktoren sind, die, ähnlich wie die aus physikalisch-chemischen Messungen errechneten van't Hoffschen Faktoren i irgendwelche Rückschlüsse auf die Gleichheit der osmotischen Drucke der nach der plasmolytischen Methode miteinander verglichenen Lösungen erlauben" (Fitting). Die verschiedenen Objekte einerseits, die verschiedenen Verbindungen andererseits zeigen ganz verschiedene Durchlässigkeitsverhältnisse

---

[1]) Neuestens wird von W. Seifriz (Ann. of Bot. **35**, 269 [1921]) die Existenz einer distinkten Plasmamembran auch in lebenden Zellen angegeben, welche allerdings keine anderen Bestandteile enthält als das übrige Plasma, aber physikalisch und vielleicht auch chemisch von diesem unterschieden ist und sich nur in denaturiertem Zustande davon abheben läßt. Sie ist ein reversibles Gel. Solche Membranen, deren Dicke auf 0,1 μ geschätzt wird, liegen auch im Zellkern und den Vakuolen vor. Diese Befunde, welche sich auch gut mit den gleichsinnigen von L. Berczeller (Bioch. Zschr. **84**, 59 [1917]) decken, stimmen mit den Anschauungen überein, welche oben über die Plasmamembranen gegeben worden sind.

[2]) H. Fitting, Jahrb. f. wiss. Bot. **56** (1915), **57** (1917), **59** (1919).

[3]) K. Höfler, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 706 (1917), **36**, 414, 423 (1918), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. I, **95**, 120 (1918), s. a. V. Grafe, Methodik der Permeabilitätsbestimmung bei Pflanzenzellen in Abderhaldens Biologische Arbeitsmethoden, Berlin u. Wien 1920.

nicht nach Konzentrationen, sondern scheinbar willkürlich nach den Temperatur-, Belichtungsverhältnissen, nach der Vegetationsperiode. Keinesfalls ergibt die isotonische Konzentration des Stoffes, die eben Plasmolyse hervorruft, den osmotischen Wert der Zelle. Aus alledem geht hervor, daß die Plasmadurchlässigkeit nicht so beurteilt werden kann wie die physikalisch-chemische Ausgleichsbewegung verschieden konzentrierter Lösungen durch semipermeable Membranen hindurch, denn durch chemische Wechselwirkung der dispersen Phasen an den verschiedenen Grenzflächen des Plasmakolloids (daß hier verschiedene Grenzflächen in Betracht kommen, zeigen die Beobachtungen Fittings über „Vakuolenplasmolyse"), durch Ionen-, Molekular- und Kolloidadsorptionen, die unter dem Einflusse der verschiedensten Reizmomente stehen, kommen eben Verhältnisse zustande, die durch eine einfache physikalische Meßmethode nicht zu kontrollieren sind.

Während echte Plasmolyse nur durch hypertonische Salzlösungen bewirkt werden kann, gibt es auch ähnliche oder identische Erscheinungen, die durch hypotonische Lösungen oder durch destilliertes Wasser hervorgerufen werden. Solche Versuche wurden von Osterhout[1]) an Wurzelspitzen von Zostera marina ausgeführt und bei Einwirkenlassen von destilliertem Wasser Erscheinungen wahrgenommen, die der echten, durch hypertonisches Seewasser oder Zuckerlösung hervorgebrachten Plasmolyse vollkommen glichen. Durch die Übertragung der Zellen aus der normalen Lösung in Wasser ändert sich die Plasmapermeabilität derart, daß alle jene Stoffe, welche den osmotischen Druck aufrecht erhalten, die Zelle verlassen können; infolge des Wasserverlustes aus den Vakuolen schrumpft das Plasma zusammen und wird kleiner; dieser ersten Phase folgt oft eine sichtbare „Koagulation" des Protoplasmas, welche seinen Umriß unregelmäßig gestaltet. Diese erhöhte Permeabilität muß durch den Verlust gewisser Substanzen oder deren Destruktion bedingt sein (Lipoide?), die für die normale Durchlässigkeit maßgebend sind. Aber die Verteilung der Substanzen im Plasma überhaupt ist für die normale Funktion Erfordernis, unter welchen sicherlich auch die Verbindungen der Plasmaproteine mit Mineralstoffen in Betracht kommen. Wir können uns nun sehr leicht vorstellen, daß die hierher gehörige Verteilung durch das destillierte Wasser verändert wird, und wenn die Konzentration

[1]) Osterhout, Bot. Gaz. 55 (1913).

der anorganischen Salze unter ein bestimmtes Maß sinkt, wächst die Durchlässigkeit des Plasmas sehr schnell. Der Effekt, welcher gewöhnlich dem osmotischen Druck zugeschrieben wird, kommt in Wirklichkeit durch Imbibition oder Wasserabgabe durch das Protoplasma zustande, wobei der Einfluß der Semipermeabilität mitspielt. Auch hier ist nicht allein die Oberflächenschicht, sondern eine Umordnung aller Plasmabestandteile für den Erfolg maßgebend, ein Vorgang, der sich also immer dort abspielen wird, wo Einflüsse auf die lebenswichtigen Plasmabestandteile vorhanden sind. Im Zusammenhang damit sei noch einmal auf die „Reizplasmolyse“ hingewiesen, welche bei plötzlicher Belichtung oder plötzlicher Übertragung in verschieden temperiertes Wasser erfolgt. Wenn man Plasmodien mit destilliertem Wasser benetzt, so tritt, wie Vouk[1]) beschreibt, zunächst in allen Strömen momentaner Stillstand auf, das Wasser hat also einen Reiz, einen Schock ausgeübt, dessen Erfolg auf die Plasmaströmung jedoch nur wenige Sekunden andauert. Nach kurzer Zeit sieht man als zweite Phase schwache Einschnürung der Stränge, dann folgt eine Phase der Expansion, in welcher das Plasma kleine seitliche Äste austreibt, schließlich werden die seitlichen Ausstülpungen durch Kontraktion wieder eingezogen. Auch hier haben wir es mit einer primär mechanischen Reizwirkung des Wassers zu tun, welche die kolloide Verteilung der Plasmastoffe ändert, ohne daß aber die Koordination der Lebensvorgänge dadurch betroffen wäre. Die darauffolgende Expansion dürfte osmotischen Ursprungs sein, auch hier hervorgerufen durch Exosmose gewisser Stoffe aus dem Plasma in die hypotonische Außenflüssigkeit und durch die Differenz in der Oberflächenspannung zwischen Plasmodium und Wasser; wenn dann allmählich das osmotische Potential von Wasser und Plasmodienoberfläche sich ausgeglichen hat, tritt schließlich Kontraktion ein. Infolge Wasserentzuges durch osmotisch wirksame Substanzen tritt übrigens nicht allein bei solchen Protoplasten, die von einer Zellwand umgeben sind, sondern auch in membranlosen Zellen eine Volumverminderung ein, die nach Balbiani und Vouk als Plasmorhyse[1]) bezeichnet wird: Vouk hat für Plasmodien die plasmorhytische Grenzkonzentration mit 0,01 Mollösung von KNO_3 angegeben. Aus dieser Grenzkonzentration kann auch die Größe des gesamten Innendruckes im Plasmodium bestimmt werden. Eine 0,01 Mol-

[1]) V. Vouk, Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 88 (1912).

lösung entspricht ungefähr dem Drucke von 0,2 Atmosphären. Von den Komponenten des Innendruckes dürfte der Quellungsdruck, dessen Größe aber bis jetzt nicht meßbar ist, die Hauptrolle spielen, dann erst kommt die Größe des Zentraldruckes und des osmotischen Druckes in Betracht. Die osmotisch wirksamen Substanzen sind wie bei embryonalen Zellen im Plasma verteilt, der Quellungsdruck arbeitet gegen den osmotischen Druck, indem er einerseits das Wasser mit großer Kraft festhält, andererseits dem Lösungsmittel das Wasser entzieht, wodurch auch der relativ kleine Wert des Innendrucks — 0,2 Atmosphären — erklärbar ist.

Besonderes Interesse beansprucht auch die Entquellung des Plasmas durch Kälte, weil hier alle Stufen bis zur kolloiden Destruktion des Plasmas durchlaufen werden können. Ähnlich wie die Vorgeschichte des Kolloids beim Gefrieren des toten Kolloids für die Gefriertemperatur maßgebend ist, so Zustand und Alter des Protoplasten für dessen Erfrieren. Die Kälteresistenz der Zelle kann durch gewisse organische Substanzen wie Kohlehydrate, Alkohol, Azeton bedeutend erhöht werden, ohne daß ein direkter Zusammenhang der Schutzwirkung mit Verhältnissen des osmotischen Druckes gegeben wäre; in der ersten Reihe stehen hier die Zuckerarten, während die zugehörigen sechswertigen Alkohole nur sehr schwache Schutzmittel darstellen. Bei Entfernung des schützenden Stoffes wird die Kälteresistenz wieder zunichte, und man kann dieses Sinken auch herbeiführen, wenn man von Natur aus kältefeste Pflanzenzellen längere Zeit in Wasser schwimmen läßt, wodurch eine Auslaugung stattfindet. Ein jeder Stoff, unabhängig von seiner chemischen Natur, kann aber nur solange als Schutzstoff wirken, als er in Lösung bleibt, sowie der eutektische Punkt (Übergehen in den festen Zustand) erreicht ist, hört die Schutzwirkung auf: deshalb steht der Grad der Schutzwirkung durch einen bestimmten Stoff in engem Zusammenhang mit der Lage des eutektischen Punktes, indem Stoffe wie Mannit, Kali- und Natronsulfat, Natriumoxalat usw. mit hohem eutektischem Punkte gar keine Schutzwirkung zeigen. Die Schutzwirkung der Stoffe ist auch unabhängig von ihrer Fähigkeit, das Plasma zu passieren, eine bloße Berührung der Oberflächenschicht mit der Lösung reicht vollständig dazu aus. Wenn aber eine Berührung der Oberflächenschicht mit einer Lösung die Zelle vor dem Erfrieren schützen kann, so ist diese Schicht der frostempfindliche Teil des Plasmas, und beim Erfrieren ist die Schädigung der Ober-

flächenschicht die eigentliche Todesursache (Maximow). Das soll aber nicht etwa besagen, daß, wie Maximow wirklich schließt, bestimmte (lipoide) Stoffe der Plasmahaut für das Erfrieren resp. den Schutz davor maßgebend sind, sondern es handelt sich da einfach darum, daß, wenn die Oberflächenschichten in der normalen Wechselwirkung der konstituierenden und der umgebenden Stoffe gestört sind, auch die normale Arbeit der übrigen, chemisch im wesentlichen gleich zusammengesetzten Plasmateile unterbunden ist. Auch der Grad des Entwässerns des Plasmas spielt eine große Rolle, schon deshalb, weil zahlreiche Substanzen, deren Lösung einen Kälteschutz ausüben, durch Entzug von Wasser ihrem eutektischen Punkte näher kommen, wie ich am Beispiel des Inulins zeigen konnte, das infolge der Möglichkeit relativ starker Unterkühlung für die Zelle einen wirksamen Kälteschutz nur solange abgibt. bis durch das Gefrieren des Wassers das Inulin in fester Form ausgeschieden wird. Dagegen können wir uns Maximow[1]) anschließen, wenn er sagt: Die erste Wirkung des Frostes auf die Zelle ist eine Schädigung der Oberflächenschicht des Protoplasmas, der Plasmahaut. Diese Schädigung ist mit Eisbildung verknüpft, die entweder in der Plasmahaut selbst oder in unmittelbarer Berührung mit ihr stattfindet; sie verursacht eine Störung der osmotischen Eigenschaften der Zelle und kann auch ihren Tod zur Folge haben. Die bekannte Erscheinung des Impermeabilitätsverlustes der erfrorenen Zelle, aus der Wasser von selbst ausfließt, während es von der lebenden nur unter hohem Drucke ausgepreßt werden kann, hängt einfach mit der Destruktion des kolloiden Zusammenhanges der konstitutiven Plasmateilchen beim Erfrieren und mit dem dadurch gegebenen Verluste des Quellungsvermögens zusammen. Schon daraus geht hervor, daß die Reizwirkung beim Erfrieren eine Denaturierung der Plasmakonstituenten darstellt: erst dann kann das Wasser das Plasma verlassen, daraus geht von selbst hervor, daß, wie namentlich Molisch, Göppert, Müller-Thurgau hervorgehoben haben, der Tod der Zelle schon beim Gefrieren, nicht erst beim Auftauen erfolgt. Die Schutzwirkung, welche Öle, Lipoide ausüben, und die auch in der winterlichen Verwandlung von Stärke in Öl zum Ausdrucke kommt, mag darin bestehen, daß diese Stoffe als „Kitt" der Plasmabestandteile fungieren und daß die Denaturierungsvorgänge eingeschränkt oder aufgehoben sind, wenn Öle oder Lipoide als Schutzkolloide eintreten.

[1]) Maximow, Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912).

Was die Zusammensetzung des Zellkernes anlangt, so unterscheidet Zacharias[1]) 1. die Chromatinmassen, 2. die Nukleolen[2]), 3. die Grundmasse des Zellkernes, d. h. diejenige Substanz, welche, abgesehen vom Chromatin und den Nukleolen im Zellkern vorkommt. Bei der Behandlung mit 0,1—0,3 proz. Salzsäure oder Magensaft quellen die Chromatinmassen nicht, sondern treten im Gegenteil scharf begrenzt und glänzend hervor, von konzentrierter Salzsäure und verdünnter Kalilauge werden sie gelöst, durch ammoniakalische Karminlösung und verschiedene Salzlösungen zur Quellung gebracht. Auch destilliertes Wasser bewirkt Quellung, ja mitunter sogar Lösung. Die Nukleolen quellen unter dem Einflusse der Säure und werden von Magensaft aufgelöst, in Essigkarmin färben sie sich nicht, dagegen in ammoniakalischer Karminlösung, die sie nicht zum Quellen bringt, ebensowenig wie destilliertes Wasser. Der stark saure Charakter der Nukleoproteide bewirkt wohl auch die starke Färbbarkeit des Chromatins durch basische Farbstoffe. Die Grundmasse des Zellkernes quillt in verdünnter Salzsäure, Magensaft, Kalilauge, wird beim Erwärmen mit diesen oder in stärkeren Alkalien zerstört, bleibt dagegen in stärkerer Salzsäure gut erhalten. Der Kernraum ist von einer im Leben meist völlig homogen erscheinenden Substanz erfüllt, welche zum Teil bei der Zellteilung als Mutterkernrest dem Zellplasma einverleibt wird. Diese homogene Substanz erscheint in bestimmten Teilungsstadien faserig und unterscheidet sich durch ihre Reaktionen scharf von der Substanz der Chromosomen. Die Chromosomen des in Teilung begriffenen Kernes bestehen nicht ausschließlich aus Chromatin, die Chromosomen aber zeigen die Reaktionen des Kernnukleins. Läßt man 0,2 proz. Salzsäure auf Spirogyren einwirken, so quillt der Nukleolus zu einem äußerst blassen Körper auf, in welchem sich keine Spur von Kernnuklein nachweisen läßt. Kernnuklein läßt sich dagegen im Kerngerüst nachweisen. Sicher ist, daß die Substanz des Nukleolus bei Spirogyra sich durch ihre Reaktionen von derjenigen des Chromosomenchromatins unterscheidet, es geht also dessen Substanz keinesfalls einfach in die Chromosomen über. Von großem Interesse sind die von Lily Huie[3]) beobachteten Kernveränderungen bei Drosera auf chemische Reizung. Das basale Cytoplasma wird

[1]) E. Zacharias, Progressus rei botan. **3** (1909).
[2]) Über Nukleolen s. A. Meyer, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 333 (1917).
[3]) L. Huie, The quarterly Journal of microscopical science **39**, (4), 387 (1892).

allmählich resorbiert und ist schließlich nur durch einen schmalen eosinspeichernden Plasmastreifen repräsentiert. Die Wiederherstellung des Cytoplasmas erfolgt vom Kern aus, der das Nährmaterial aufnimmt, umsetzt und in Cytoplasma verwandelt. Dabei vermehrt sich in der Periode vor der Wiederherstellung des Cytoplasmas die Masse der Kernchromosomen sehr stark. Sobald das Cytoplasma regeneriert ist, nimmt die Masse des Kernchromatins wieder ab. Der Kern verändert dabei seine normalerweise spindelförmige Gestalt, wird rundlich, sein Chromatin teilt sich durch Aggregation in eine bestimmte Zahl von Segmenten, acht bei Drosera, welches gleichzeitig die Normalzahl der Droserachromosomen darstellt; dieser Umstand beweist gleichzeitig, daß das morphologische Charakteristikum der Kernteilung nicht ein besonderes Kennzeichen der Kernteilung als solcher darstellt, sondern vielmehr nur ein Zeichen besonders großer Aktivität der Kernorgane ist.

Wir wollen noch den Begriff der Nekrobiose kurz behandeln, jenes Zellzustandes, in welchem die Enzyme in Tätigkeit bleiben ohne daß ihre Arbeit durch die Lebenskraft der Zelle reguliert würde und zwar deswegen, weil bestimmte Stoffbildungen wie die Entstehung von Farbstoffen aus ihren Chromogenen, von ätherischen Ölen aus ihren Glukosiden sich nur in diesem Zellzustande vollziehen. Wir haben schon darauf hingewiesen, wie dieser Prozeß durch Aktivierung des Enzyms aus seinem Zymogen vorgestellt werden kann. Treten irreversible Änderungen der Plasmakolloide ein, wodurch die Koordination der Zellvorgänge unterbunden wird, dann hört die regulierende Plasmatätigkeit auf, ohne daß die Zellvorgänge selbst aufhören würden. Aber die normalen Permeabilitätsverhältnisse haben sich geändert, Stoffe, für die sonst bestimmte Plasmateile undurchlässig waren, sind es jetzt nicht mehr, und so können sich Reaktionen zwischen Stoffen vollziehen, die früher nicht zusammentreten konnten. Das ist beispielsweise der Fall mit den genannten Chromogenen oder Glukosiden und den sie spaltenden Enzymen. Weevers[1]) hat speziell die Einwirkung von Chloroform auf den Protoplasten studiert und gefunden, daß die Zeit, innerhalb welcher sich dieses Stadium einstellt, sehr vom Wasserreichtum der Zellen abhängig ist, und daß die Schnelligkeit der Chloroformwirkung annähernd dem Quadrate

[1]) Th. Weevers, Receuil des Trav. bot. Néerland. 9 (1912).

der Chloroformdampftension proportional ist. Es handelt sich dabei im wesentlichen um einen physikalischen Diffusionsvorgang im heterogenen System. Wir haben hier eine irreversible Überschreitung der Narkosewirkung vor uns, indem offenbar nicht nur die Lipoide, sondern auch die Plasmaproteine in bezug auf ihre strukturelle Verteilung in Mitleidenschaft gezogen wurden, so daß eine restitutio in integrum nicht mehr erfolgt.

Die Farbstoffe der Zelle. Der Gaswechsel der Zelle, die Aufnahme von Kohlensäure einerseits und deren Verarbeitung, jene von Sauerstoff andererseits und dessen Übertragung auf oxydables Zellenmaterial wird durch Farbstoffe vermittelt, welche teils chemisch, teils physikalisch bei den verschiedensten Zellprozessen intervenieren, sei es, daß sie als energetisches Werkzeug der Zelle in Betracht kommen wie das Chlorophyll und als solches ebenso konstitutive Bestandteile der Zelle sind wie das Protoplasma selbst, sei es, daß sie fallweise aus Stoffkomplexen wie Eiweiß, Gerbstoff, Kohlehydraten fallweise hervorgehen wie die Atmungspigmente, die sich mit Ausnahme des Anthocyans in der lebenden Zelle gar nicht in gefärbter Form vorfinden, sondern nur als Chromogene im normalen Stoffwechsel entstehen. Beim Chlorophyll ist für die assimilatorische Leistung nicht allein der Chlorophyllfarbstoff maßgebend, sondern die plasmatische Grundlage zusammen mit dem Farbstoff. Dieses plasmatische Stroma ist nach E. Liebaldt[1]) ein eiweißartiges Hydrokolloid, in welchem der grüne, fettartige Anteil kolloid gelöst verteilt ist. Die Lipokolloide sondern sich erst bei Quellungsprozessen aus der Eiweißphase ab und fließen zu größeren Tröpfchen zusammen; körnige Struktur ist aber nichts dem Chloroplasten immanentes, sondern kommt ihm nur dann zu, wenn er Stärkekörnchen oder Öleinschlüsse als Assimilationsreserven führt; überhaupt scheinen manche Chromatophoren wie die der Orchideen und Florideen nach Küster[2]) mehr als flüssige Inhaltskörper der Zelle denn als feste Einschlüsse anzusehen zu sein. Da also Chloroplastenstroma und Farbstoff ein bestimmtes Kolloidsystem ausmachen, so ist offenbar nur dann eine ungestörte chemisch-physikalische Funktion des Chloroplasten ermöglicht, wenn das normale Kolloidgefüge aufrecht erhalten ist, wie das im allgemeinen für alle Kolloide der Zelle gilt. Kolloides

---

[1]) E. Liebaldt, Bot. Zschr. 5, 65 (1913).

[2]) E. Küster, Ber. d. d. bot. Ges. 29, 362 (1911).

Chlorophyll ist auch äußerst lichtempfindlich[1]), eine Sensibilität, die durch andere Kolloide stark herabgesetzt werden kann, wozu noch Verbindungen von Salzen mit diesen Komplexen modifizierend einwirken. Wasserverschiebungen, hervorgerufen durch ganz leichten mechanischen Druck, bewirken schon Koagulation des Chloroplasten[2]). Alle Versuche, welche bisher wie die von Usher und Priestley[3]) mit isoliertem Chlorophyll vorgenommen wurden, ergaben entweder negative Resultate bezüglich einer Assimilationstätigkeit, oder es stammten die als Assimilationsprodukte bezeichneten Aldehyde und Säuren aus der chemischen Zersetzung des Chlorophylls oder sind Zwischenstufen bei der Polymerisation des Formaldehyds.

Die Chemie des Chlorophyllfarbstoffes ist in den letzten Jahren sehr eingehend studiert worden, und wir verdanken unsere heutigen sicheren Kenntnisse dieses Gegenstandes in erster Linie den langjährigen Untersuchungen von Marchlewski[4]) und seiner Schule und jenen von Willstätter[5]), welcher aus dem nativen Chlorophyll ein kristallisiertes Produkt herzustellen lehrte. Mit Rücksicht auf die Verteilung des Chlorophyllfarbstoffes im Stroma ist seine Zugehörigkeit zu den Lipoiden wahrscheinlich geworden, und tatsächlich erheben sich entgegen Willstätters Feststellungen Stimmen dafür, daß das Chlorophyll, wie es in der Pflanzenzelle vorkommt, niemals phosphorfrei ist[6]). Es wurde schon gesagt, daß das von Willstätter kristallisiert gewonnene Chlorophyll kein natives Produkt ist, ebenso wie wir dasselbe später vom kristallisierten Anthocyan hören werden. Es ist ja von vornherein nicht wahrscheinlich, daß ein kristallisierter oder kristallisierbarer Stoff an den Zellvorgängen tätigen Anteil nehmen kann, die ja an kolloides Material gebunden sind, und so ist es nicht wunderzunehmen, daß Chlorophyll, aus dem kolloiden Zusammenhange gerissen, auch chemisch nicht mehr dasselbe ist. Beim Aufbau des Chlorophylls in der Pflanzenzelle könnte demnach dem Phosphor[7])

---

[1]) R. Wurmser, Compt. rend. d. biol. **83**, 437 (1920).

[2]) A. P. Ponomarew, B. d. d. bot. Ges. **32**, 483 (1914).

[3]) Usher u. Priestley, Proceed. Roy. Soc. **84** B, 101 (1911).

[4]) L. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle, Braunschweig 1909.

[5]) R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

[6]) J. Stoklasa, V. Brdlik, A. Ernest, Ber. d. d. bot. Ges. **27**, 10 (1909); J. Stoklasa, J. Sebor, E. Senft, Beih. z. Bot. Centralbl. **30**, 167 (1913).

[7]) J. Stoklasa, J. Sebor, E. Senft, Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls, Dresden 1913.

eine ebenso wichtige Rolle zugewiesen sein wie beim Aufbau des Cytoplasmas und Karyoplasmas. Als ständigen Bestandteil des Chlorophyllmoleküls erkannte Willstätter das Magnesium, welchem vielleicht eine Rolle beim Einführen der Phosphorsäure in die Nukleoproteide des Zellkernes sowie in die Chloroplasten und deren Produkte zukommt, denn die Phosphorsäure ist hier am leichtesten als Magnesiumphosphat abspaltbar. Es dürfte zu weit gegangen und dem chemischen Mechanismus des Prozesses nicht ganz entsprechend sein, wenn Willstätter aus dem Nachweis des Magnesiums im Chlorophyll schließen will, „daß die Assimilation der Kohlensäure eine Reaktion des basischen Metalles Magnesium ist, das seine große Verbindungsfähigkeit bekanntlich auch in komplexen organischen Molekülen aufweist. Die Kohlensäureaufnahme ist wahrscheinlich ein Prozeß, wie die Grignardschen Synthesen.“ Der Vergleich mit der Grignardschen Synthese ist nur eine geistreiche, aber jeder tatsächlichen Stütze entbehrende Hypothese, aber ganz abgesehen davon geht die Aufnahme und Verarbeitung der Kohlensäure sicherlich nicht in dieser einfachen Weise vor sich, wie unten auszuführen sein wird. Der Name Chlorophyll bedeutet ein Gemenge von nur zwei chemischen Individuen, dem Chlorophyll a und Chlorophyll b, während der Begriff Anthocyan zahlreiche chemische Verbindungen umfaßt. Das Verhältnis der beiden Chlorophyllkomponenten ist, abgesehen von gewissen Schwankungen je nach der Pflanzenart und nach den Wachstumsbedingungen, ungefähr wie 1 Molekül Chlorophyll b auf 3 Moleküle Chlorophyll a. Marchlewski[1]) nennt die beiden Chlorophylle Neo- und Allochlorophyll, ihr Mengenverhältnis ist nicht konstant und bei derselben Pflanzenart von verschiedenen äußeren Bedingungen abhängig. Abgesehen von den beiden grünen Komponenten sind im nativen Chlorophyll gelbe Begleitfarbstoffe vorhanden, das Karotin, welches orangerote rhombische Kristalle bildet, die im auffallenden Lichte blaugrün sind und das Xanthophyll, das Oxydationsprodukt des Karotins. Beides sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe resp. das Oxyd eines solchen, das Karotin der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}$, das Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ entsprechend. Auch hier handelt es sich nicht um Individuen, sondern um eine Klasse. Die gelben Begleiter der grünen Chlorophyllkomponenten könnten als sauer-

[1]) E. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle, Braunschweig 1909.

stoffavide Substanzen beim Atmungsgaswechsel eine Rolle spielen, für die Kohlensäureassimilation kommen sie jedenfalls nicht in Betracht. Das native Chlorophyll ist amorph, die beiden Chlorophyllkomponenten entsprechen der Zusammensetzung $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ für a und $C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$ für b; es besitzt drei Karboxylgruppen, von denen sich eine in laktonartiger Bindung befindet, während die beiden anderen mit Alkoholen in Esterform vereinigt sind und zwar eine mit Methylalkohol, die andere mit dem ungesättigten Alkohol Phytol $C_{20}H_{40}O$. Der nach Abspaltung des Phytols zurückbleibende Rest heißt Chlorophyllid, der gefärbte Kern, der bei Wegdenken der drei Karboxylgruppen und des Magnesiums zurückbleibt, Phytochromin; auf Grund des Verhältnisses von Stickstoff zu Magnesium, aus dem hervorgeht, daß vier Stickstoffatome im Molekül vorhanden sind, und der Umstand, daß man bei weitgehendem Abbau zu Pyrrolderivaten gelangt, lassen die Anwesenheit von vier Pyrrolkernen im Molekül annehmen. B. Oddo und G. Pollacci[1]) haben gezeigt, daß Pflanzen, die in einer assimilierbaren Pyrrolverbindung gezogen werden, auch ohne Gegenwart von Eisen Chlorophyll bilden, so daß dieses als Katalysator bei der Entstehung des Pyrrolkernes wirken dürfte. Bei Abwesenheit von Magnesia und Gegenwart von Eisen entstehen ganz schwach grüne Blätter; die grüne Färbung verstärkt sich mit dem Magnesiumgehalt. Pyrrol und Magnesia rufen also das Ergrünen der Pflanze hervor. Das Phytol macht ein Drittel des Moleküls aus, das kristallisierte Chlorophyll jedoch ist phytolfrei, hier ist das Phytol durch Methyl- oder Äthylalkohol ersetzt, gerade seinem Gehalt an dem hochmolekularen Alkohol verdankt das native Chlorophyll seine Leichtlöslichkeit und wachsähnliche Beschaffenheit. Die Asche macht 4,5 % aus und besteht aus Magnesiumoxyd. In den grünen Pflanzenteilen wird der Ester Chlorophyll von einem esterspaltenden Enzym, der Chlorophyllase, begleitet, die bewirkt, daß im Präparate eine Verdrängung des Phytols durch den als Lösungsmittel angewendeten Alkohol erfolgt, ein Vorgang, der schon deshalb bemerkenswert ist, weil sich hier ein Enzym als im alkoholischen Medium wirksam erweist. Man kann mit Hilfe dieses Enzyms aber nicht nur fast das gesamte Chlorophyll als Äthyl- oder Methylchlorophyllid abscheiden oder durch Hydrolyse des Esters dann das freie Chlorophyllid, die

[1]) B. Oddo und G. Pollacci, Gazz. chim. ital. **45**, II, 197 (1915), **50**, I, 54 (1920).

Karbonsäure erhalten, sondern auch mit Hilfe desselben Enzyms die partielle Synthese des Chlorophylls aus den zwei Komponenten, dem Chlorophyllid und dem Phytol durch Esterifizieren bewerkstelligen. Das Magnesium im Chlorophyll kann durch Alkali nicht abgespalten werden und befindet sich in komplexer Bindung, wobei aber die Karboxyle an der Komplexbindung des Magnesiums keinen Anteil haben, sondern nur die stickstoffhaltigen Gruppen; doch existieren zwischen denselben auch noch Bindungen, denn nach Entfernung des Magnesiums zerfällt das Chlorophyllmolekül nicht in zwei oder vier Stücke, wie dies seinen Valenzen entspräche. Einwirkung schwacher Säuren wie Oxalsäure auf Chlorophyll bewirkt eine Eliminierung des Magnesiums ohne weitere Änderung des Moleküls, es entsteht eine olivgrüne aschefreie Verbindung, die den Namen Phäophytin oder Phytylphäophorbid führt. Statt des Magnesiums lassen sich nun andere Metalle einfügen, wodurch die schöne grüne Farbe des Chlorophylls und die Fluoreszenz wieder auftreten. Läßt man starke Säuren auf das Chlorophyll einwirken, so wird nicht nur Magnesium abgespalten, sondern auch die Esterbindung des Phytols gelöst, die Karboxylgruppe frei. Läßt man Alkalien auf Chlorophyll einwirken, so wird es wie eine Säure in Salze von chlorophyllgrüner Farbe verwandelt; es ist also ohne bedeutende sichtbare Änderung eine Komponente abgespalten worden, die mit einer sauren Gruppe verbunden gewesen war, die Phytolestergruppe ist verseift worden, an zweiter Stelle, etwas schwieriger als die an Phytol gebundene Karboxylgruppe, wird aber auch das mit Methylalkohol veresterte Karboxyl in Freiheit gesetzt. Auf die dritte, nicht veresterte Karboxylgruppe übt das Alkali eine eigentümliche Wirkung aus; diese Karboxylgruppe ist in latenter Form, an Stickstoff gebunden, als Laktam, vorhanden. Versetzt man nun das Chlorophyllid mit Alkali, so tritt ein merkwürdiger Umschlag der grünen Farbe in braun ein, der aber nur wenige Minuten andauert, um dann wieder der ursprünglichen grünen Farbe Platz zu machen. Diese Eigenschaft der Chlorophylllösungen, die von Molisch[1]) entdeckt wurde, geht übrigens beim längeren Stehen der Lösung verloren, die braune Phase tritt dann nicht mehr ein. Nach Willstätter[2]) vollzieht sich während dieser

[1]) H. Molisch, Botan. Ztg. **63**, 131 (1905).

[2]) R. Willstätter und H. J. Page, Annal. d. Chem. **404**, 237 (1914). Die Braunalgen besitzen nur Chlorophyll a, von der anderen Chlorophyllkomponente sind nur Spuren, höchstens 5 % vorhanden.

braunen Phase folgendes: Der ursprüngliche Laktamring wird aufgespalten, die freigewordene Karboxylgruppe oder auch eines der anderen Karboxyle tritt mit einem anderen Stickstoffatom in Verbindung oder es entstehen auch mehrere Laktamringe. Diese Umlagerung oder Neubildung von Laktamringen nennt Willstätter Umlaktamisierung oder Allomerisation. Bei Braunalgen fand Molisch, daß beim Eintauchen des Thallusstückes in siedendes Wasser plötzlich eine Umfärbung von braun in grün eintritt; Molisch gibt die Erklärung dahin, daß der Farbstoff der Braunalgen, das Phäophyll, kein eigentlicher Farbstoff ist, sondern ein modifiziertes, braunes Chlorophyll sei. Begründet wird dies durch den Hinweis, daß es nicht möglich ist, aus den Braunalgen einen braunen Farbstoff zu extrahieren, und ferner ist gerade der braune Farbstoff der Phäophyten ein sehr geeignetes Mittel, um kristallisiertes Karotin herzustellen, denn dies wäre ausgeschlossen, wenn das Phäophyll als eigener Farbstoff vorhanden wäre. Derselbe Prozeß vollzieht sich momentan in konzentrierter alkoholischer Kalilauge, wobei aber ebenso wie beim grünen Sproß eine Rückverwandlung in die ursprüngliche braune Farbe stattfindet, welche sich aber dann dauernd in grün verwandelt. Der Umschlag in der ersten Phase vollzieht sich außerordentlich schnell. Bei der Braunalge ist die braune Laktamform, die beim grünen Sproß erst durch Einwirkung von Lauge entsteht, die stabile, sie wird bei der Braunalge durch Lauge in die grüne, hier unstabile verwandelt, die bei der grünen Pflanze die normale und ständige ist. Infolge der Unstabilität des grünen Laktamringes verwandelt er sich bei der Braunalge schnell wieder in braun, um dann schließlich, wenn die Alge getötet ist, in den nunmehr beständigen, grünen Ring dauernd überzugehen. So würde die Anschauung von Molisch zu Recht bestehen, daß das Braun der Tange ein modifiziertes Chlorophyll ist. Bei Gegenwart von Alkohol wird, wie erwähnt, nach der Hydrolyse des nativen Chlorophylls die mit Phytol verestert gewesene Karboxylgruppe an den vorhandenen Alkohol gebunden, führt man aber die Verseifungsreaktion in alkoholfreier, z. B. in ätherischer Lösung durch, so erhält man, indem die Karboxylgruppe nun frei bleibt, das Chlorophyllid ebenso wie bei Behandlung des Chlorophylls mit verdünnter Lauge. Beim Eindampfen dieses Chlorophyllids wirkt aber die freie Karboxylgruppe auf das Magnesium des eigenen Moleküls ein, dieses wird aus seiner komplexen Bindung herausgelöst und geht mit der

Karboxylgruppe eine Salzverbindung ein; da Magnesium zweiwertig ist, müssen natürlich die Wasserstoffatome zweier Karboxyle verdrängt, also zwei Karboxylgruppen mit Beschlag belegt werden. Die Einwirkung von Oxalsäure auf Chlorophyll ergibt das Phäophytin, in welchem das Magnesium abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt ist. Dieses Phäophytin kann in derselben Weise durch Alkalien oder Chlorophyllase verseift werden, wie das magnesiumhaltige Chlorophyll: man gelangt so zu einer den Chlorophylliden analogen Reihe von Phäophorbiden. Das noch mit Phytol veresterte Phäophytin kann deshalb auch als Phytylphäophorbid bezeichnet werden. Das kristallisierte Chlorophyll wäre dann Äthylphäophorbid. Eine besonders große Rolle spielen die Produkte der Hydrolyse von Phäophytin und anderen Phäophorbiden, das Phytochlorin e und das Phytorhodin g. Das erstere tritt in zwei Modifikationen auf, als Laktam, in schwarzglänzenden Täfelchen und als Laktamhydrat in derben, undurchsichtigen Kristallblättern mit mattem, violettem Glanz. Bei der Einwirkung von Alkali und Säure auf Chlorophyll erscheint also nicht, wie man erwarten sollte, die magnesiumfreie Trikarbonsäure als Reaktionsprodukt, sondern das Auftreten und Verschwinden der gelben Phase bei der Bildung von Phytochlorin läßt sich am besten als Folge des Öffnens und Wiederschließens eines Laktamringes verstehen. Es sind bereits sieben Chlorine, die mit den Buchstaben a—g bezeichnet werden, und neun Rhodine bekannt, die ersteren sind grün, die letzteren sind rot. Ihre Trennung und Isolierung ist infolge der fein spezifizierten basischen Eigenschaften möglich geworden, die sie neben ihren stark sauren besitzen. Die ätherische Lösung von Phytochlorin g ist olivgrün und ähnelt jener von Chlorin e, während Chlorin f rein grün ist. Beim Stehen wird die Lösung durch Zersetzung braun und braunrot, auch beim Eindampfen schlägt die Farbe leicht in ein braunstichiges Rot um. Charakteristisch ist auch der Farbenumschlag beim Erwärmen mit Alkohol, wobei eine sehr schöne, sehr unbeständige rote, den Phytorhodinen ähnliche, stark basische Verbindung entsteht. Der Umstand, daß aus verschiedenartigem, verschieden altem Pflanzenmaterial und je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, je nach der Reihenfolge der Einwirkung von Säure und Base, verschiedene Chlorine und Rhodine gefunden wurden, hat ursprünglich zu der Anschauung geführt, daß mehrere, vielleicht sogar viele Chlorophylle vorhanden seien. Indessen wurden die

Methoden später so weit verbessert, daß aus den beiden Chlorophyllen beim Arbeiten in der Kälte und vorgängiger Einwirkung von Säure, der die Anwendung von Alkali folgte, stets nur dieselben zwei Derivate resultierten, nämlich das Phytochlorin e $C_{34}H_{34}N_4O_5$ und das Phytorhodin g $C_{34}H_{34}N_4O_7$. Auf einen Teil des Rhodins entfällt dabei stets $2^1/_2$ mal so viel Chlorin. Daß unter anderen Umständen andere Produkte auftreten, ist darauf zurückzuführen, daß die Karboxylgruppe je nach den Bedingungen ihres Freiwerdens und der Reaktionsmöglichkeit verschiedene Laktamringe bildet. Das eine der beiden in der Pflanze vorhandenen Chlorophylle ist die Muttersubstanz der Chlorine, das andere jene der Rhodine und zwar finden sich die beiden Farbstoffe in der Pflanze in demselben Verhältnisse vor wie ihre Abbauprodukte; sie unterscheiden sich durch ihre Farbe, welche bei dem einen blaugrün, beim andern gelbgrün erscheint, durch ihr Absorptionsspektrum, das bei dem einen sieben, beim anderen neun Bänder aufweist, und schließlich durch ihre chemische Zusammensetzung: Magnesium- und Phytolgehalt sind gleich, aber die Sauerstoffmenge in dem zweiten um zwei Atome größer als im ersten, der Phytochrominkern ist in beiden derselbe. Bei starker Konzentration der einwirkenden Lauge und beim Arbeiten in der Hitze werden die Karboxylgruppen vom Chlorophyllkern abgespalten. Während aber bei den oben besprochenen chemischen Umwandlungen das Verhalten beider Chlorophylle dasselbe war, mit Oxalsäure unter Magnesiumabspaltung zwei Phäophytine, mit starken Säuren unter Phytolabspaltung zwei Phäophorbide, durch Verseifung mit Alkalien unter Abspaltung des Methylalkohols die den beiden Chlorophyllen zugehörigen Chlorine und Rhodine gebildet wurden, geht jetzt der Abbau der beiden getrennte Wege: Beim Chlorophyll a liefert Ätzkali in der Kälte die dreibasische Säure Chlorophyllin, die beim Erhitzen durch CO_2-Abspaltung eine Karboxylgruppe verliert und in zwei isomere zweibasische Säuren, das blaue Glaukophyllin, das rote Rhodophyllin und bei noch höherem Erhitzen in die einbasische Säure Pyrrophyllin durch weitere Kohlensäureabgabe übergeht. In diesen Säuren ist noch das Magnesium in komplexer Form enthalten, wird aber bei noch höherer Temperatur ebenfalls eliminiert, ebenso wenn die erhaltenen Phylline mit schwachen Säuren weiterbehandelt werden. So entstehen die magnesiumfreien Porphyrine, die durch Behandlung mit heißer Kalilauge ja auch aus dem bereits magnesiumfreien Phäophytin hervorgehen. Man

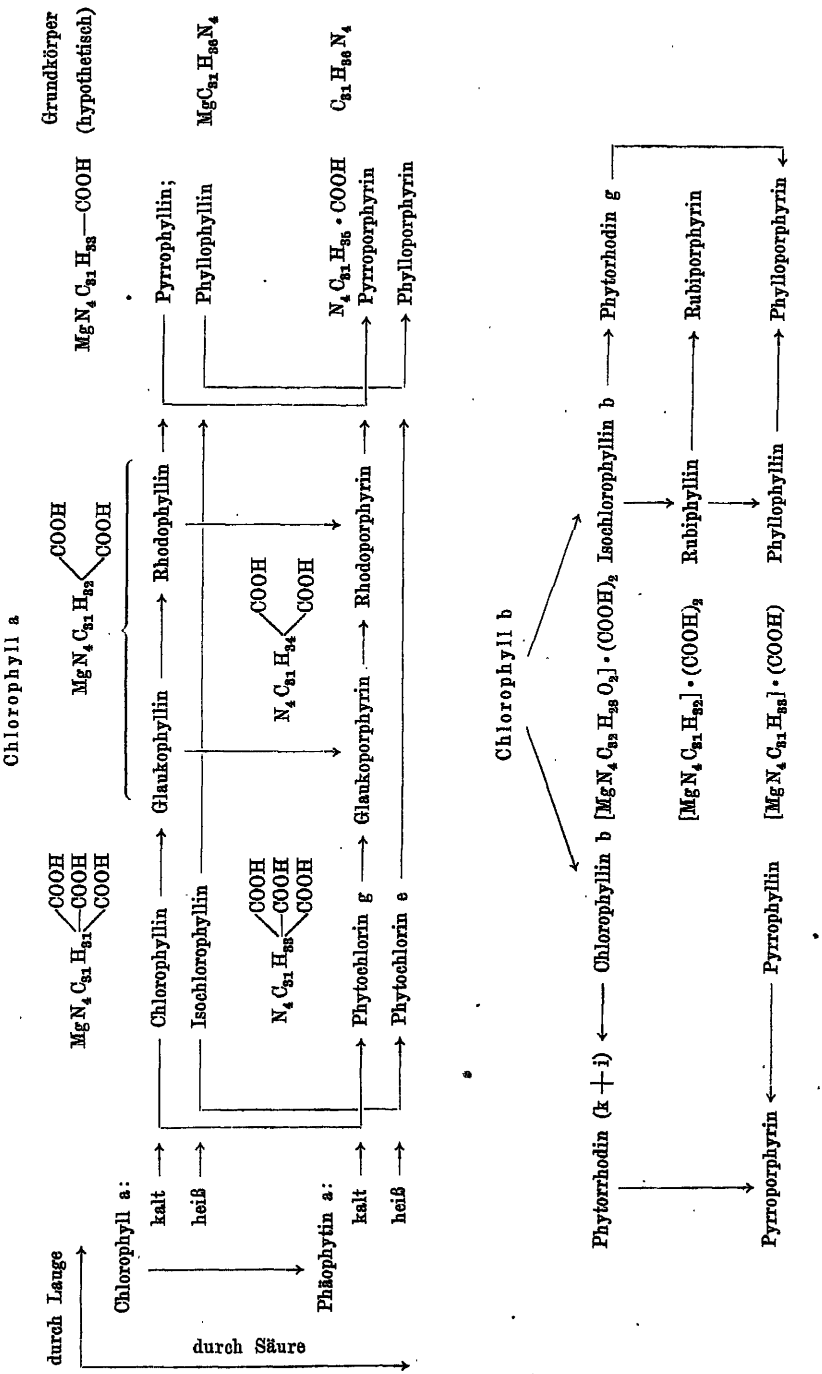
erhält in beiden Fällen das dreibasische Phytochlorin g, das zweibasische Glaukoporphyrin und Rhodoporphyrin und das einbasische Pyrroporphyrin. Durch Einwirkung heißer Kalilauge auf Chlorophyll erhält man das dreibasische Isochlorophyllin, dann das einbasische Phyllophyllin und in der Folge das Phytochlorin e, schließlich das Phylloporphyrin. Der Abbau von Chlorophyll b führt zu Rhodinen, die entweder Pyrroporphyrin oder unlösliche Substanzen ergaben. Die hier geschilderten Abbauprozesse seien tabellarisch auf S. 225 wiedergegeben[1].

Das Phytol, welches bei der Verseifung des nativen Chlorophylls austritt, ist ein ungesättigter Alkohol mit offener verzweigter Kette. Wird das natürliche Phytol destilliert, so findet keine Verschiebung der Doppelbindung statt, wie Willstätter zuerst angenommen hatte. Bei der Oxydation mit Ozon entsteht ein eigenartiges Oxydationsprodukt, das Ozonid $C_{20}H_{40}O \cdot O_2$. Die Strukturformel des Phytols kann mit nachfolgendem Zeichen gegeben werden:

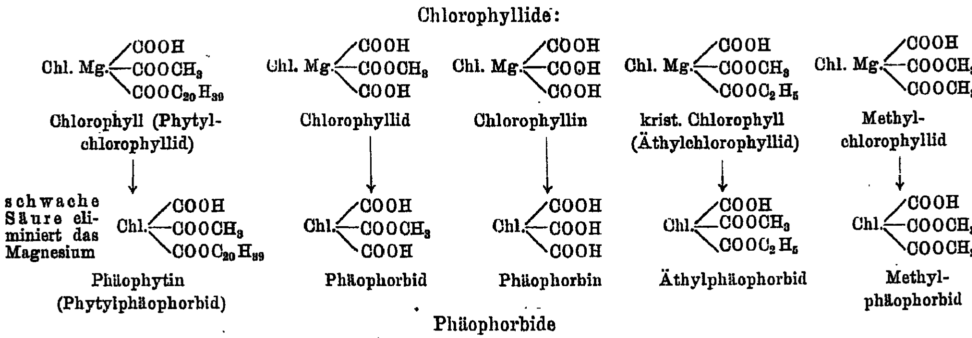
$$\begin{array}{ccccccccccccccccccccc} H_3C & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH & - & C & = & C & - & CH & - & CH_2OH. \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

Das Phytol geht ebenso wie das Karotin aus dem Isopren, dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_8 hervor, der auch die Muttersubstanz des Kautschuks bildet. Auch das Dipenten (Limonen) und das Geraniol, also ätherische Öle, Terpene, stehen in naher Beziehung zum Isopren, das durch pyrogenen Zerfall aus ihnen entsteht und aus dem sie ebenso wie der Kautschuk synthetisch aufgebaut werden können. Da auch das Phytol aus vier Molekülen Isopren kondensiert erscheint: $4\,C_5H_8 + H_2O + 3\,H_2 = C_{20}H_{40}O$, vielleicht acht Moleküle Isopren zum Karotin $C_{40}H_{56}$ zusammengefügt sind, und da schließlich das Isopren zu den Terpenen, zu den Gerbstoffen durch die Terpene und zum Reten der Harze in genetischer Beziehung steht, kann man geradezu von einem Isoprenstoffwechsel bei der Pflanze sprechen. Das Chlorophyll ist somit nach Art der Wachse, die ja auch Ester von einwertigen Alkoholen darstellen, zusammengesetzt; in Lösung zeigt es intensiv grüne Farbe mit kirschroter Fluoreszenz im auffallenden Lichte; sehr charakteristisch ist sein Absorptionsspektrum, das sechs charakteristische Bänder aufweist, von denen der zwischen den Fraunhoferschen Linien B und C liegende Streifen am wichtigsten ist

[1]) Goy, Neuere Forschungen über Chlorophyll, „Prometheus" **24**, 556 (1913).


Chlorophyll a
durch Lauge
durch Säure
Chlorophyll a:
kalt
heiß
Phäophytin a:
kalt
heiß
$MgN_4C_{31}H_{31}$ COOH COOH COOH
Chlorophyllin
Isochlorophyllin
$N_4C_{31}H_{33}$ COOH COOH COOH
Phytochlorin g
Phytochlorin e
$MgN_4C_{31}H_{32}$ COOH COOH
Glaukophyllin
Rhodophyllin
$N_4C_{31}H_{34}$ COOH COOH
Glaukoporphyrin
Rhodoporphyrin
Grundkörper (hypothetisch)
$MgN_4C_{31}H_{33}$—COOH
Pyrrophyllin;
Phyllophyllin
$MgC_{31}H_{36}N_4$
$N_4C_{31}H_{35}\cdot COOH$
Pyrroporphyrin
Phylloporphyrin
$C_{31}H_{36}N_4$
Chlorophyll b
Phytorhodin (k + i)
Chlorophyllin b $[MgN_4C_{32}H_{28}O_2]\cdot(COOH)_2$
Isochlorophyllin b
Phytorhodin g
$[MgN_4C_{31}H_{32}]\cdot(COOH)_2$
Rubiphyllin
Rubiporphyrin
Pyrroporphyrin
Pyrrophyllin
$[MgN_4C_{31}H_{33}]\cdot(COOH)$
Phyllophyllin
Phylloporphyrin

(Abb. 26). Im folgenden sei die Tabelle der Säure- und Alkaliderivate gegeben:



Der Zusammenhang der Phylline und Porphyrine wird ebenso wie ihre Beziehungen zu den ersten Chlorophyllderivaten aus der auf S. 232—233 folgenden, dem Buche von P. Willstätter und A. Stoll: „Untersuchungen über Chlorophyll", Berlin 1913, S. 32 entnommenen Tabelle verständlich.

Die roten, blauen und violetten Zellsaftpigmente, welche sich meistens gelöst im Zellsaft finden, aber durch eine bestimmte, zuerst von Molisch angegebene Präparationsmethode in schönen sternförmigen Kristallaggregaten erhalten werden können, wurden von Cl. Marquart zur Gruppe der „Anthocyane" zusammengefaßt, eine Zusammenfassung, die weder chemisch, noch biochemisch berechtigt ist und sicherlich daran schuld trägt, daß wir bis vor kurzem über die Chemie der Anthocyane so wenig orientiert waren, wie wir es noch heute über ihre physiologische Bedeutung sind. Während wir bei den Chlorophyllen tatsächlich nur die beiden, von Willstätter aufgefundenen Individuen zu unterscheiden haben, zu denen noch die gelben Pigmente dazukommen, die aber mit der assimilatorischen Funktion der Chlorophylle sicherlich nicht in Beziehung stehen, es sei denn, daß man die Beseitigung des Sauerstoffs aus dem Assimilationssystem mit zu dieser Funktion rechnet, was aber nach Willstätter sicher nicht zutrifft, umfaßt die Gruppe der Anthocyane eine Gruppe verschiedener chemischer Individuen. Das ergibt sich schon aus der sehr verschiedenen Reaktion gegen Blei- und Eisensalze sowie gegen Wasserstoff- und Hydroxylionen, die schon frühzeitig dazu geführt haben, zwei Gruppen von Anthocyanen zu unterscheiden, die des „Weinrot", zu dem die weitaus meisten roten und blauen Blüten- und Blattfarbstoffe zählen und

die des „Rübenrot“, die bei Chenopodiaceen und Amarantaceen zu finden ist. Das wichtigste Kennzeichen der ersteren ist die Kirschrotfärbung mit Säuren und die Blau- bis Grünfärbung mit Laugen, während die Anthocyane der anderen Gruppe mit Säuren dunkelviolette, mit Laugen gelbe Färbungen ergeben. Die Verschiedenheit der Anthocyane ist dadurch bedingt, daß sie Gerbstoffderivate

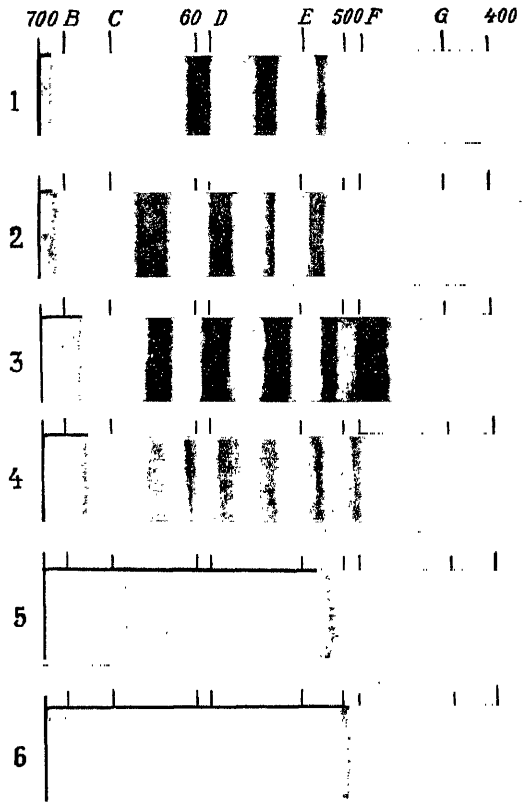


Abb. 26.

1. Spektrum von Chlorophyll in Azeton. 3. Chlorophyll a } Chlorophyllkomponenten.
2. Spektrum des angesäuerten Extraktes. 4. Chlorophyll b }
5. Karotin } gelbe Pigmente.
6. Xanthophyll }

darstellen, welche in phenolischen Hydroxylen die chromophore Gruppe besitzen. Während wir vom Chlorophyll ein bestimmtes Chromogen ableiten können, resp. das Chlorophyll von einem bestimmten Chromogen abzuleiten ist, dürfte das beim Anthocyan nicht

der Fall sein, da eben jede Gerbstoff- resp. Phenolkombination Veranlassung zur Herausbildung der roten Farbe geben kann. Dagegen mag auch bei der Bildung des Anthocyans ebenso wie bei jener des Chlorophylls ein Enzym beteiligt sein, das ebenso wie andere Enzyme bei Häufung der Spaltungsprodukte synthetisierend nach dem Massenwirkungsgesetz arbeitet: Deshalb sehen wir stets bei Stauung der Komponenten den Farbstoff in Erscheinung treten. Die enzymatische Hydrolyse des Anthocyans und die Umwandlung des abgespaltenen Anthocyanidins in die farblose Pseudobase finden wir ebenso wie die energetischen und chemischen, bei der Entstehung des Anthocyans wirksamen Faktoren in einer sehr interessanten Arbeit von H. Noack[1]) behandelt. Während beim Chlorophyll die chemisch-physikalische Funktion heute schon klar genug erkannt ist, müssen wir die Anthocyane als Stoffwechselendprodukte ansehen, denen keine physiologische Bedeutung zukommt. Anders ist es mit ihren Chromogenen, denen wohl eine Rolle als „Atmungschromogen" bei der Übertragung von Sauerstoff bei der vitalen Oxydation und eine Aufgabe als Speicher für Sauerstoff wie allen Gerbstoffderivaten zufällt. Liegt das Anthocyan einmal fertig gebildet vor, dann ist es in den meisten Fällen als Stoffwechselexkret zu betrachten; allerdings nicht immer. Denn wir sehen in rotgefärbten Frühlingssprossen und Blättern die rote Farbe wieder unter Verwendung der Komponenten verschwinden. Freilich ist die rote Frühlingsfärbung im Vergleich zu jener der Blüten schwach, und es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob nicht auch hier die einmal gebildeten geringen Mengen Anthocyan eine irreversible Verwandlung der Chromogene vorstellen, von denen der Hauptanteil gar nicht in Farbe verwandelt, sondern weiter aufgebraucht wird. Die geringen Mengen fertiggebildeten Anthocyans könnten aber leicht weiteroxydiert zu braunen Phlobaphenen werden, welche zusammen mit ähnlichen Stoffwechselprodukten die braune Farbe der Rinde erzeugen. Sollen die Anthocyane, wie in den Blüten, als Stoffwechselexkret gelten, so kann man sie ihrer Bildungsweise nach mit den Alkaloiden vergleichen. Auch von diesen können wir heute nach Winterstein und Trier[2]) annehmen, daß sie aus den Schlacken des Eiweißstoffwechsels, den Aminosäuren, hervorgehen, welche zu diesem Zweck, um im Molekül „stabilisiert" und für den Stoffwechsel unverwertbar, nicht mehr umsetzbar gemacht

[1]) K. Noack, Zschr. f. Bot. 10, 561 (1918).
[2]) E. Winterstein und G. Trier, Die Alkaloide, Berlin 1910.

zu werden, am Stickstoff mit organischen Radikalen überladen werden. Diesen Prozeß, welcher, an der einfachsten Aminosäure, dem Glykokoll durchgeführt, zu dem recht verbreiteten Pflanzenstoff Betaïn führt, nennen die genannten Autoren deswegen „Betainisierung". Eine derartige Stabilisierung des Moleküls dürfte sich auch, soweit unsere jetzigen chemischen Erfahrungen reichen, bei der Anthocyanbildung vollziehen und hätte ihr Analogon in der Salzbildung am vierwertigen Sauerstoff, wodurch aus der farblosen Pseudobase die gefärbte Verbindung hervorgeht; dazu aber ist infolge der Entstehung von Säuren in der Zelle stets Gelegenheit. Damit steht wohl auch die chemische Verwandtschaft der Gerbstoffflavone und Flavonole, dieser transitorischen Reservestoffe einerseits und der stabilisierten Endprodukte, der Anthocyanidine andererseits in Zusammenhang. Trotz ihrer physiologischen Unbrauchbarkeit können die Anthocyane doch biologische Bedeutung als Absorbens für Wärmestrahlen, im Dienste der Blütenbefruchtung, zur Anlockung von Insekten usw. besitzen.

Wenn man Zellen, welche im Zellsaft Anthocyan führen, in starke Essigsäure einlegt, so entstehen nach einiger Zeit dunkelrote, sternförmige Kristallaggregate in den Zellen. Der Vorgang ist ein ganz ähnlicher wie bei dem ersten mikrochemischen Befunde der Chlorophyllkristalle durch Borodin. Ebenso wie hier durch Verdrängung des Phytols mittels des Äthylalkohols das kristallisierte Derivat entsteht, so auch dort durch eine infolge Essigsäurezusatzes bewirkte Reaktion. Die Essigsäure tritt, sei es in physikalisch-chemischer Bindung, sei es als Azetat ein und das Derivat kristallisiert. Jedenfalls ist es auf diese Weise zuerst möglich geworden, dem Anthocyan chemisch näherzutreten.

Die ersten diesbezüglichen Erfahrungen verdanken wir Molisch[1]). Makrochemisch wurde der Blütenfarbstoff in dieser kristallisierten Form von mir[2]), ferner von Combes[3]) untersucht, aber erst Willstätter[4]) und seine Mitarbeiter vermochten infolge der Verwendung großer technischer Hilfsmittel die Chemie der Anthocyane nachdrücklich zu fördern. Nach ihnen bilden die Anthocyane eine Farbstoffgruppe, in denen die Farbstoffkomponenten

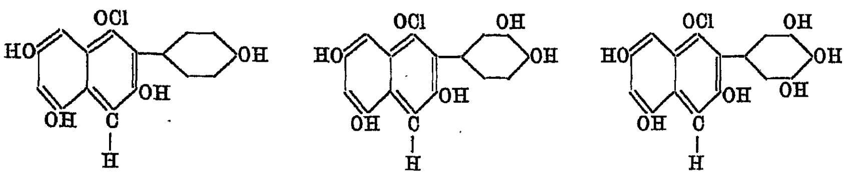
[1]) H. Molisch, Bot. Ztg. **63**, 145 (1905).

[2]) V. Grafe, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **115** (1906), **118** (1909), **120** (1911).

[3]) R. Combes, Compt. Rend. de l'Acad. d. Sc. **152**, 1910 und 1909, ferner Révue gen. de Bot. **22** (1910), Compt. rend. **153** (1911), Compt. rend. de Biol. **137**, 1454 (1913), **138**, 272 (1914), Ber. d. d. bot. Ges. **31**, 570 (1913).

[4]) R. Willstätter u. Mitarbeiter, Annalen d. Chemie 401—408 (1913, 1914).

mit einem oder mehreren Molekülen verschiedener Zuckerarten verbunden und oft mit Pflanzensäuren gepaart sind. Sie sind zur Bildung gut kristallisierender, schwer löslicher Oxoniumsalze befähigt und können daher aus den alkoholischen Blattauszügen als kristallisierte salzsaure Salze gewonnen werden. Durch ihre phenolischen Hydroxyle bilden sie mit Alkalien blaue Phenolate und liefern z. T. Reaktionen mit Eisenchlorid. Nach den genannten Autoren sollen sie aus den entsprechenden Flavonkörpern durch Reduktion des hydroxylierten Pyronkerns hervorgehen. Unter den bisher bekannten zuckerfreien Anthocyankomponenten nennen Willstätter und Mallison als die wichtigsten (in Form der salzsauren Salze) Pelargonidin $C_{15}H_{11}O_5Cl$, Cyanidin $C_{15}H_{11}O_6Cl$, Delphinidin $C_{15}H_{11}O_7Cl$ mit den Konstitutionsformeln:



Pelargonidinchlorid — Cyanidinchlorid — Delphinidinchlorid

Dazu kommen dann noch Alkylderivate der hier genannten (Päonidin, Myrtillidin, Malvidin usw.). Damit sind die Anthocyanidine als chinoide Oxoniumverbindungen aufzufassen, die ihren basischen Charakter dem vierwertigen Sauerstoff verdanken.

Willstätter und Zechmeister[1]) ist die Synthese eines Tetramethylesters des Pelargonidins aus 3, 5, 7-Trimethoxycumarin mit Anisylmagnesiumbromid gelungen, womit die obigen Formeln endgültig bewiesen sind.

Der Zusammenhang der Anthocyane mit den gelben Farbstoffen der Flavon- und Xanthonreihe wurde schon lange vorher von G. A. Perkin und Mitarbeitern bei ihren wichtigen Arbeiten über Gerbstoffe[2]) behauptet und durch die neuen Forschungen von M. Wheldale[3]) sichergestellt. Hier sind auch die Unter-

[1]) R. Willstätter u. L. Zechmeister, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1914, 886.

[2]) G. A. Perkin u. Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. Trans. **67**—**85** (1895—1904).

[3]) M. Wheldale, Proc. of the Cambridge Phil. Soc. **15**, 137 (1909), hier vollständige Literatur, Journ. of Genet. **1**, 133 (1911), Bio-Chem. Journ. **5**, 445 (1911), Roy. Soc. Evol. Committee **5**, 1909, Proc. of the Roy. Soc. B **87**, 300 (1914), Progr. rei bot. **3**, 457 (1910) usw.; s. dagegen A. E. Everest, Proc. Roy. Soc. London **88**, Ser. B 326 (1915), **90**, 251 (1917). Nach K. Shibata, J. Nagai, M. Kischida,

suchungen von Czartkowski[1]) zu nennen, der bei Darreichung von mehrwertigen Phenolen an Pflanzen Anthocyanbildung erzielte, sowie die früheren von Overton[2]), in welchen Zuckerfütterung denselben Effekt hatte, im Einvernehmen mit der Tatsache, daß im Pflanzenkörper Ringschließung aus offenen Ketten bei der Bildung von Gerbstoffkomponenten zu den häufigsten Reaktionen gehört.

Neben den roten und blauen Anthocyanen und den gelbroten Karotinen findet sich noch eine Gruppe gelber Farbstoffe und zwar im Zellsaft der Blüten gelöst vor, die Anthochlore, deren weite Verbreitung und deren chemischen Zusammenhang mit den Anthocyanen G. Klein[3]) festgestellt hat. Mit konzentrierten Mineralsäuren geben sie rote, gelbe, braune, grüne Produkte, mit Metallsalzen gelbe bis rote Verbindungen und lassen sich zu farblosen resp. roten Körpern reduzieren. Säuren geben nur in großen Konzentrationen, offenbar infolge tiefergehender chemischer Eingriffe ins Molekül, Laugen schon in großer Verdünnung durch Metallsalzbildung Färbungen.

Daß sowohl die Synthese von Chromogen und Zucker zum Glykosid sowie die Oxydation des Chromogens zum Farbstoff auf Enzymwirkung beruht, dafür spricht die Tatsache, daß die Anthocyanrötung in Leuchtgasatmosphäre bei Keimlingen ausbleibt, obwohl in solchen Keimlingen eine starke Anhäufung wasserlöslicher Abbauprodukte wie Zucker und Aminosäuren stattfindet. Die Anhäufung allein kann also noch nicht zur Anthocyanbildung führen, wie man aus den Resultaten der Zuckerdarreichung zu schließen geneigt sein könnte, sondern das Enzym, welches offenbar bei dieser Synthese mitwirkt, wird durch die verunreinigte Luft in seiner Arbeit gehemmt[4]). Jedenfalls ist die Bildung des Anthocyans stets mit Oxydationsvorgängen verknüpft und dort, wo bei einem gewissen Reichtum an Atmungsmaterial die Oxydationsvorgänge beträchtliche sind, geht auch immer reichliche Anthocyanbildung mit ihnen Hand in Hand, so bei jungen wachsenden Keimlingen, bei Verwundung, Ringelung, Einfluß von Parasiten. Eine äußerst

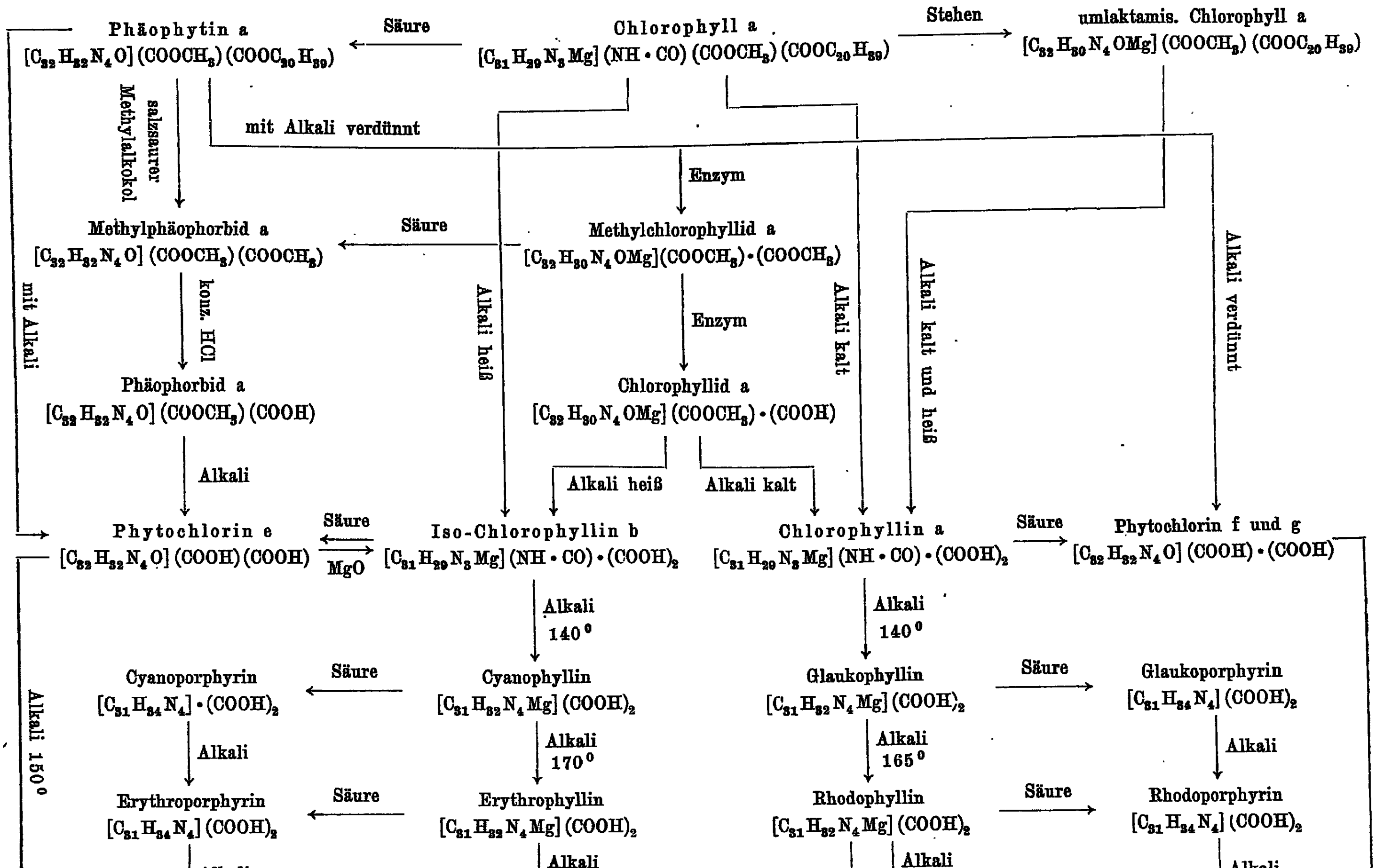
Journ. of biol. Chem. **28**, 93 (1916) wird das Rot umso dunkler, je mehr auxochrome Hydroxyle in den Flavonen enthalten sind, worauf auch die herbstliche, durch Oxydationsvorgänge hervorgerufene Herbströtung der Laubblätter zurückzuführen sein mag.

[1]) Czartkowski, Sitz.-Ber. d. Warschauer Akad. d. Wiss. 1911.

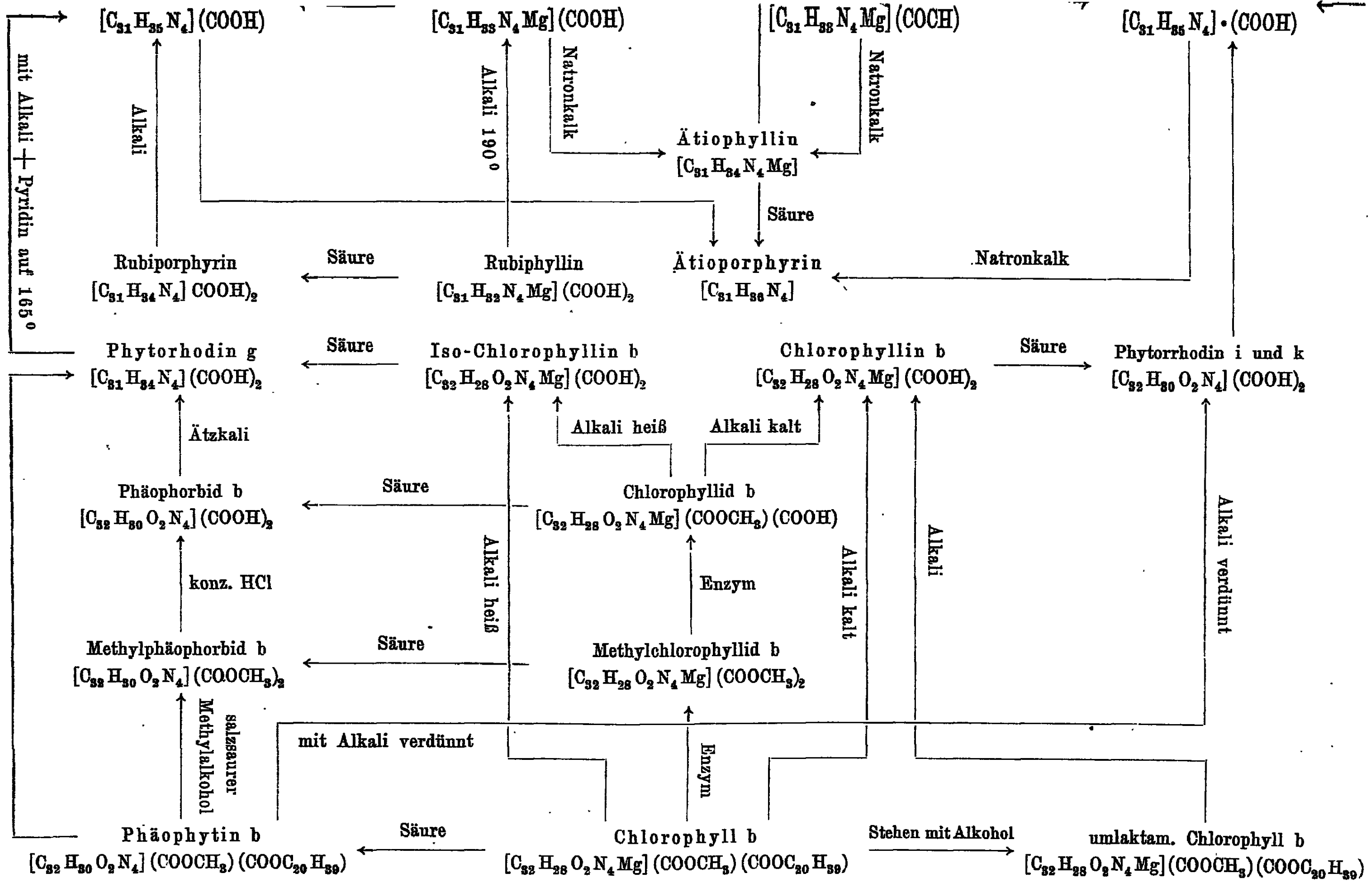
[2]) Overton, Jahrb. f. wiss. Bot. **33** (1899).

[3]) G. Klein, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **129** (1920).

[4]) Natürlich könnte man auch hier an die Behinderung einer Oberflächenreaktion, etwa durch die Wirkung der im Leuchtgas vorhandenen Blausäurespuren auf Metallkatalysatoren denken.



Phäophytin a
[$C_{32}H_{32}N_4O$] ($COOCH_3$) ($COOC_{20}H_{39}$)
Säure
Chlorophyll a
[$C_{31}H_{29}N_3Mg$] (NH • CO) ($COOCH_3$) ($COOC_{20}H_{39}$)
Stehen
umlaktamis. Chlorophyll a
[$C_{32}H_{30}N_4OMg$] ($COOCH_3$) ($COOC_{20}H_{39}$)
salzsaurer Methylalkokol
mit Alkali verdünnt
Enzym
Methylphäophorbid a
[$C_{32}H_{32}N_4O$] ($COOCH_3$) ($COOCH_3$)
Säure
Methylchlorophyllid a
[$C_{32}H_{30}N_4OMg$]($COOCH_3$)•($COOCH_3$)
mit Alkali
konz. HCl
Alkali heiß
Enzym
Alkali kalt
Alkali kalt und heiß
Alkali verdünnt
Phäophorbid a
[$C_{32}H_{32}N_4O$] ($COOCH_3$) (COOH)
Chlorophyllid a
[$C_{32}H_{30}N_4OMg$] ($COOCH_3$) • (COOH)
Alkali
Alkali heiß
Alkali kalt
Phytochlorin e
[$C_{32}H_{32}N_4O$] (COOH) (COOH)
Säure
MgO
Iso-Chlorophyllin b
[$C_{31}H_{29}N_3Mg$] (NH • CO) • $(COOH)_2$
Chlorophyllin a
[$C_{31}H_{29}N_3Mg$] (NH • CO) • $(COOH)_2$
Säure
Phytochlorin f und g
[$C_{32}H_{32}N_4O$] (COOH) • (COOH)
Alkali 140°
Alkali 140°
Cyanoporphyrin
[$C_{31}H_{34}N_4$] • $(COOH)_2$
Säure
Cyanophyllin
[$C_{31}H_{32}N_4Mg$] $(COOH)_2$
Glaukophyllin
[$C_{31}H_{32}N_4Mg$] $(COOH)_2$
Säure
Glaukoporphyrin
[$C_{31}H_{34}N_4$] $(COOH)_2$
Alkali 150°
Alkali
Alkali 170°
Alkali 165°
Alkali
Erythroporphyrin
[$C_{31}H_{34}N_4$] $(COOH)_2$
Säure
Erythrophyllin
[$C_{31}H_{32}N_4Mg$] $(COOH)_2$
Rhodophyllin
[$C_{31}H_{32}N_4Mg$] $(COOH)_2$
Säure
Rhodoporphyrin
[$C_{31}H_{34}N_4$] $(COOH)_2$
Alkali
Alkali



[C31H35N4](COOH)
[C31H33N4Mg](COOH)
[C31H33N4Mg](COCH)
[C31H35N4]·(COOH)
mit Alkali + Pyridin auf 165°
Alkali
Alkali 190°
Natronkalk
Ätiophyllin
[C31H34N4Mg]
Natronkalk
Säure
Rubiporphyrin
[C31H34N4] COOH)2
Säure
Rubiphyllin
[C31H32N4Mg](COOH)2
Ätioporphyrin
[C31H36N4]
Natronkalk
Phytorhodin g
[C31H34N4](COOH)2
Säure
Iso-Chlorophyllin b
[C32H28O2N4Mg](COOH)2
Chlorophyllin b
[C32H28O2N4Mg](COOH)2
Säure
Phytorrhodin i und k
[C32H30O2N4](COOH)2
Ätzkali
Alkali heiß
Alkali kalt
Phäophorbid b
[C32H30O2N4](COOH)2
Säure
Chlorophyllid b
[C32H28O2N4Mg](COOCH3)(COOH)
konz. HCl
Alkali heiß
Enzym
Alkali kalt
Alkali
Alkali verdünnt
Methylphäophorbid b
[C32H30O2N4](COOCH3)2
Säure
Methylchlorophyllid b
[C32H28O2N4Mg](COOCH3)2
salzsaurer Methylalkohol
mit Alkali verdünnt
Enzym
Phäophytin b
[C32H30O2N4](COOCH3)(COOC20H39)
Säure
Chlorophyll b
[C32H28O2N4Mg](COOCH3)(COOC20H39)
Stehen mit Alkohol
umlaktam. Chlorophyll b
[C32H28O2N4Mg](COOCH3)(COOC20H39)

lebhafte Atmung vollzieht sich in wachsenden Sprossen, in sich öffnenden Blütenknospen und beides, die Oxydationen sowie ein Überschuß des oxydierbaren Materials lassen die Farbstoffsynthese erfolgen. Die Gegenwart farbloser Pigmentvorstufen kann man gerade in der Blütenknospe sehr schön verfolgen: wenn man die Blütenknospe einer gefärbten Blüte, solange sie noch grün oder weiß ist, mit Salzsäure betupft, kann man sie dunkelrot werden sehen. Das könnte allerdings darauf beruhen, daß in der Knospe die Pseudobase des Anthocyans vorliegt, die Carbinolform, in die sich nach Willstätter alle Anthocyanidine so leicht isomerisieren und aus der durch Mineralsäuren wieder die Farbsalze entstehen, analog der Bildung von Rosanilin aus Fuchsin. Es ist aber auch möglich, daß die zur Farbstoffentstehung nötige Oxydase noch im inaktiven Zustande sich befindet, der durch die Salzsäure gelöst wird; auf alle Fälle zeigt dieser Versuch das Vorhandensein von Chromogen in der Knospe. Wenn das Anthocyanmolekül uns auch als stabilisierter, schwer beweglicher Komplex erscheint, so gilt das doch nicht für seine chromogene Gruppe; so genügt die Anlagerung von sauren oder neutralen Sulfiten, um auch die Farbe verschwinden zu sehen, und im Organismus fehlen sicherlich niemals Bedingungen, welche eine solche Bindung ermöglichen. Wenn wir nun in Blüten und Früchten das Anthocyan im Gegensatz zu der Frühlingsfärbung junger Sprosse bestehen bleiben sehen, so zeigt uns dies, daß die Stabilisierung des Moleküls ohne Inanspruchnahme der chromogenen Gruppe eingetreten ist. Daß nicht aus jedem Gerbstoffmaterial die für das Anthocyan charakteristische farbstoffgebende Gruppe hervorgehen kann, zeigen uns die Befunde von Peche[1]), welcher Anthocyanfarbstoffe, also Färbungen, die mit Säure rot, mit Lauge blaugrün werden, aus Gerbstoffen durch Kondensation mit Formaldehyd unter Vermittlung von Salzsäure entstehen sah, wofern der Gerbstoff eisengrünend, also ein Pyrokatecholgerbstoff, nicht wenn er eisenbläuend war. Wenn sich aber z. B. Eicheln, welche bekanntlich große Mengen eisenbläuenden Gerbstoffes enthalten, bei starker Kälte anthocyanrot färben, so ist die Ursache dafür darin zu suchen, daß die äußersten Zellschichten hier einen eisengrünenden Gerbstoff enthalten, was die mikrochemische Analyse bestätigte. Auch Hypokotyle der etiolierten Keimlinge von Vicia

[1]) K. Peche, Ber. d. d. bot. Ges. 31, 462 (1913).

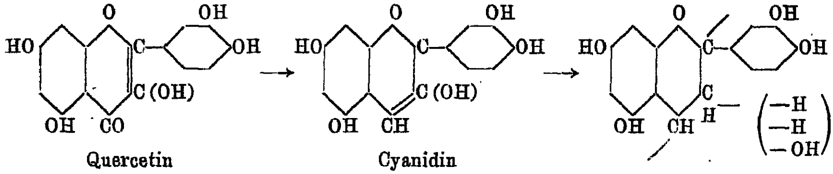
Faba oder Phaseolus multiflorus färben sich angeschnitten purpurrot: an der Schnittstelle tritt ein roter Tropfen einer Anthocyanlösung aus, der wie ein Blutstropfen aussieht und begreiflich macht, daß phantasievolle Laien für den Pflanzensaft den falschen Namen Pflanzenblut gefunden haben. Wenn man eine Frucht anschneidet, wird bekanntlich die Schnittstelle mißfarbig braun oder gelb, es sind das wohl Derivate von Gerbstoffen, Depsiden, Flavonolen, die ja mit den Anthocyanidinen große Verwandtschaft besitzen, wie auch tatsächlich durch Reduktion von Quercetin und Morin in der Farbe anthocyanähnliche, wenn auch im Verhalten davon verschiedene Stoffe erhalten worden sind. Es ist nun interessant, daß beim Anschneiden des Phaseolushypokotyls der austretende Tropfen rein rot, beim Anschneiden des Apfels die Schnittfläche mißfarbig braun aussieht: das kann nun seinen Grund nicht in einer Reaktion haben, die in dem einen Falle intensiver verläuft, sondern die Ursache muß in einer anderweitigen vorhergegangenen Veränderung der chromogenen Gruppe liegen, die aber in beiden Fällen glykosidisch oder esterartig oder dergl. gebunden ist, da ja unter normalen Verhältnissen die Färbung in keinem Falle erscheint: wahrscheinlich ist, daß die labile chromogene Gruppe irgendwie geschützt werden muß, soll sie bestehen bleiben, und wenn wir aus einem eisengrünenden Gerbstoff durch Formaldehyd und Salzsäure ein Anthocyan erzeugen können, so dient der Formaldehyd voraussichtlich zum Schutze der chromophoren Gruppe. Studien nach dieser Richtung versprechen großen Erfolg. Die Beziehungen der Anthocyane zu den Gerbstoffen bieten auch biochemisches Interesse. E. Fischer hat in seinen Arbeiten über die gerbstoffartigen Depside gezeigt[1]), daß viele Phenolkarbonsäuren und auch Säuren mit offener Kohlenstoffkette, die im pflanzlichen Organismus allgemein verbreitet sind, wie Glykolsäure, Bernsteinsäure, Gallussäure, Weinsäure usw. mit Zuckerarten zu esterartigen Verbindungen zusammentreten, Verbindungen, welche eine große Klasse von tanninähnlichen Gerbstoffen bilden. Wir verdanken besonders K. Freudenberg[2]) auf diesem, für den Biochemiker so wichtigen Gebiete, ausgedehnte Studien. Aber nicht die Darstellung des ersten kristallisierten Gerbstoffes und seine chemische Erforschung, die Feststellung aliphatischer Hydroxyle, eines Pyrogallolkernes, die Konstatierung eines Digalloylglukosids hat uns

1) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3253 (1913).

2) K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920.

hier zu beschäftigen, sondern die Tatsache, daß in diesen Forschungen ein esterspaltendes Enzym, die Tannase[1]), aus auf Gerbstoffen gezogenen Schimmelpilzen mit ausgezeichnetem Erfolge verwendet und z. B. gezeigt wurde, daß die im Pflanzenreiche viel verbreitete Chlorogensäure ein Depsid aus Kaffeesäure und Chinasäure darstellt.

Ferner die mit Phloroglucin in Zusammenhang stehenden Gerbstoffe, welche einerseits mit den natürlichen Flavonfarbstoffen und Anthocyanen, andererseits mit den Catechinen in Beziehung stehen; Catechine und Flavone resp. Anthocyane unterscheiden sich bei gleichem Kohlenstoffgerüst[2]) nur durch die Oxydationsstufe der drei, die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatome, entsprechend der Formulierung:



Quercetin (Flavonol) — Cyanidin (aus der Gruppe der Anthocyanidine) — Catechin

Es ist nun für den Organismus charakteristisch, daß freie Säuren in seinem Stoffwechsel nicht gebildet werden außer in Endprodukten der Entwicklung wie in den Früchten, aber in sich entwickelnden Organen, die in den Stoffwechselmechanismus eingeschaltet sind, werden freie Säuren immer der Neutralisation zugeführt, sei es auf dem Wege der Kuppelung mit Glyzerin (Fette) oder mit Zucker (Gerbstoffe) oder mit Mineralstoffen (Kalziumoxalat). In Vegetationspunkten werden nun als Resultat von Abbauvorgängen stets Säuren aktiviert, während aus den Reservekohlehydraten Zucker hervorgeht: das Kondensationsprodukt beider stellt ein Chromogen dar, aus welchem durch leichte Molekülveränderung Bildung chromophorer Gruppen, Anthocyan, entsteht. Diese Kondensation von Zucker und Säure stellt also gewissermaßen einen transitorischen Reservestoff dar, analog der transitorischen Stärke, ein Reservestoff, dessen Komponenten bei den Aufbauvorgängen weitere Verwendung finden. Es kommt aber bei der im Frühjahre sich einstellenden Überproduktion, mit

[1]) K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 53 (1920).

[2]) Ders., ebenda S. 1416; ferner Naturw. 8, 903 (1920).

welcher der Baustoffwechsel nicht gleichen Schritt halten kann, offenbar häufig vor, daß eine Stauung eintritt, deren Folgen sich als Kondensationsvorgänge in Form von Anthocyanbildung geltend machen. Das wird besonders bei gleichzeitiger niederer Temperatur der Fall sein, welche, wie wir aus dem Beispiel der süßwerdenden Kartoffel wissen, die Stärkehydrolysenvorgänge unberührt läßt oder gar beschleunigt, während die Aufbauprozesse gehemmt sind. Ist nun Anthocyan gebildet und treten neue Säuremengen hinzu, welche ihm den Zucker entreißen, so wird das Anthocyan wieder zum Chromogen. Ganz ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Herbstfärbung der Laubblätter: Die Ableitung der Assimilate aus dem Blatte ist hier aus physiologischen oder anatomischen Gründen erschwert oder verhindert, die oxydativen Abbauvorgänge führen zur Bildung von Säuren, und die Überproduktion im Einvernehmen mit der Ablösung vom Gesamtstoffwechsel der Pflanze führt auch hier zur Bildung der roten Farbe, aber gerade infolge dieses Außerzusammenhangstehens geht hier die Oxydation noch über die Entstehung des roten Anthocyans hinaus bis zur Bildung der nicht mehr reversiblen braunen und gelben Pigmente, denn in absterbenden oder toten Organen vollzieht sich ja regellos Abbau bis zu den letzten Stufen, und das ist besonders bei den so leicht oxydablen Gerbstoffen der Fall. Lebhafte Oxydationsprozesse vollziehen sich auch in Blütenzellen und dokumentieren sich schon in der bisweilen sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung beim Aufbrechen der Blütenknospen: die Färbung der Blüten hat ihre Ursache in den sich bei ihnen vollziehenden Oxydationen[1]), und da die Blüten bekanntlich auch Stätten für die Zuckerbildung sind, müssen naturgemäß hier Kondensationen vor sich gehen, die zur Farbstoffbildung führen, um so mehr als hier eben nicht wie bei den Sprossen, Blättern usw. mit ihrem beständigen Stoffkreislauf für die Spaltung jener Verbindungen und Wiederverwendung von deren Komponenten Sorge getragen ist. Da also Zuckerüberschuß zur Bildung von anthocyanischen Gerbstoffderivaten führt, müssen Vorgänge, durch welche Zucker zur Verfügung gestellt wird, Anthocyanbildung befördern, also im einfachsten Falle Zuckerdarreichung von außen. Tatsache ist, daß grüne oder etiolierte Laubblätter, auf Zuckerlösung schwimmend, tiefrot werden können, wie das Overton bei

---

[1]) F. Keeble u. E. F. Armstrong, Proc. Roy. Soc. 85 B, 214 (1912).

Blättern von Zea Mays beobachtete. Aber Zucker ist nur die eine Komponente der Anthocyanbildung, es müssen auch die anderen Materialien dazu vorhanden sein, und deshalb bilden unter diesen Umständen nicht alle Blätter Anthocyan. Der Zucker wird auch wohl nicht allein als Komponente des Anthocyan-Glukosids zu dienen haben, vielmehr wird er, wie das ja bei der Atmung ganz allgemein geschieht, in ringförmige Komplexe verwandelt werden, in ringförmige Kerne der Gerbstoffgruppe, die ihrerseits dann auch wieder mit Zucker sich paaren können. Dieser chemische Prozeß der Umwandlung bedarf chemischer Energie, und deshalb sehen wir ihn in manchen Objekten wohl auch im Dunkeln, vielfach aber nur unter dem Einflusse des Lichtes sich vollziehen; er muß ferner ausgiebiger verlaufen, wenn der Zelle statt oder neben Zucker direkt Ringkomplexe geboten werden, wie das Czartkowski auch tatsächlich bei Darreichung von Phloroglucin und Brenzkatechin gesehen hat. Daß die Oxydasen eine Rolle bei der Vorbereitung zur Kuppelung spielen, geht aus der Tatsache hervor, daß Combes bei der Anthocyanbildung Sauerstoffixierung konstatieren konnte. Die Versuche von Czartkowski mit mehrwertigen Phenolen sind auch deshalb von Interesse, weil diese nicht nur selbst Gerbstoffkomponenten darstellen, sondern auch genetisch enge mit den Zuckerarten zusammenhängen.

Auch die energetische Seite der Farbstoffbildung bietet Interesse: die physiologische Anthocyanentstehung ist vielfach eine photochemische Synthese, und wenn auch bisweilen im Dunkeln Anthocyan entsteht, so wird doch seine Bildung durch das Licht beschleunigt, in manchen Lösungen wie in Glyzerin, Milchzucker, Mannit, unterbleibt sie unter diesen Umständen völlig, nur in Lösungen von Rohrzucker, Traubenzucker und Fruchtzucker geht sie auch im Dunkeln vor sich, also offenbar nur bei Materialien, die durch vitale Oxydation genügende Energielieferanten sind. Aber es sind auch auf diesen Nährlösungen nicht alle Objekte in der Lage, die rote Farbe zu bilden, sondern nur solche, welche, wie Hydrocharis, Hydrilla, Allium Cepa, Phalaris über reichliche Mengen Oxydase verfügen. Durch Einwirkung des Lichtes kann nach Molliard[1]) in gewissen Entwicklungsstadien aus rein weißen Blütenblättern beim weißen Mohn die Entstehung von gefleckten Blättern durch Bildung von Anthocyan bewirkt werden.

[1]) M. Molliard, Compt. rend. de la soc. d. biol. 82, 403 (1919).

Mit den Anthocyanen stehen auch jene Färbungen in Beziehung, welche durch die Ligninsubstanzen in Verbindung mit Phloroglucin und Salzsäure geliefert werden. Es ist bekannt, daß das Holz der Prunoideen sich, mit Salzsäure befeuchtet, sofort intensiv purpurrot färbt, nachher mit Lauge gelbbraun wird; das Fichtenholz färbt sich bei Salzsäurebehandlung allein gelb; Wiesner hat nun seinerzeit gefunden, daß die nach ihm benannte Ligninreaktion auf einem Gehalte der verholzten Faser an Vanillin beruhe, während meine Untersuchungen ergaben, daß in der Holzsubstanz das Vanillin wahrscheinlich nicht die hauptsächlichste Komponente darstellt, sondern die daneben von mir aufgefundenen Furanderivate, namentlich Furfuralkohol und Furfurol. Man könnte nun denken, die Rotfärbung des Prunoidenholzes mit Salzsäure allein beruhe auf dem Vorhandensein von Phloroglucin, jedoch färben sich die Kondensationsverbindungen von Phloroglucin und Vanillin mit Laugen nicht mehr blaugrün, sondern lichtgelb, dagegen tritt diese Färbung bei Zufügung von Furanderivaten ein. Es muß sich bei dieser durch die Ligninreaktion hergestellten künstlichen Anthocyanverbindung um etwas anderes handeln: offenbar um gerbstoffartige Komplexe, die mit Salzsäure zu Farbstoffen der Anthocyanreihe vereinigt werden können. Die Furanderivate, welche mit verschiedenen Aldehyden und Alkoholen anthocyanartige Färbungen liefern, leiten sich aus der Zellulose ab und können aus dieser auch dargestellt werden, aber auch Phloroglucin und die verwandten phenolartigen Stoffe stehen mit den Gerbstoffen in Zusammenhang, entstehen aus ihnen bei der Kalischmelze, und die Gerbstoffe sind vielfach nichts anderes als Glykoside solcher mehrwertiger Phenole. Unter diesen Umständen sind also genetische Beziehungen der Zuckerarten als der primären Assimilationsprodukte von Kohlehydraten und Phenolen oder Säuren, die im Stoffwechsel aus Zellulose und anderen komplexen Kohlehydraten hervorgehen, mit den Ligninsubstanzen gegeben.

Die Eigenschaft, welche das unveränderte, noch nicht in Phlobaphen übergegangene Anthocyan besitzt und die schon frühzeitig biochemische Erklärungsversuche herausgefordert hat, ist sein Umfärbungsvermögen durch verschiedene äußere und innere Bedingungen. Man kann dieses Vermögen nicht geradezu als Indikatoreneigenschaft ansprechen, denn, wie ich gezeigt habe, findet der Umschlag von Säurerot in Alkaliblau nicht genau am Neutralitätspunkte statt, sondern die rote Färbung bleibt noch

lange Zeit, selbst bei gegen Lackmus deutlicher Alkaleszenz bestehen. Ursprünglich beachtete man nur die Umfärbung durch H- und OH-Ionen und bezeichnete das Anthocyan geradezu als einen gegen Säuren unter Rotfärbung, gegen Basen unter Blaufärbung reagierenden Farbstoff; übrigens ist es nicht gleichgültig, ob man schwache oder starke Basen verwendet: so wird das säurerote Anthocyan mit Ätzalkalien sofort grün, während schwache Basen wie Ammoniak zunächst Blaufärbung hervorrufen, die erst später in Grünfärbung übergeht. Während man sich die Anschauung bilden könnte, dies beruhe wie bei anderen Indikatoren auf der Ionenkonzentration, wird diese Hypothese wieder durch die Versuche von Nierenstein und Wheldale[1]) schwankend, welche aus dem gelben Pflanzenfarbstoff Quercetin durch Oxydation zu einem roten anthocyanartigen Produkt gelangten, das sich mit Laugen rein blau färbte; war aber dem Quercetin eine Spur Quercitrin — des Glukosids — beigemengt, so fiel die Alkaliumfärbung grün aus. Damit kommen wir auf eine, schon sehr frühzeitig von Wiesner ausgesprochene Ansicht zurück, daß die Grünfärbung des Alkalianthocyans eine Mischfärbung aus dem Blau des Anthocyans und dem Gelb des unveränderten Gerbstoffes sei. Besonders interessant, auch mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Anthocyane, ist die von Molisch[2]) beobachtete Umfärbung des violetten Anthocyans bei Ipomoea purpurea (L.) Lam. durch Atmungskohlensäure. Die violette Farbe schlägt in wenigen Minuten auf ein einziges Exspirium hin in rot um und nimmt alsbald in der atmosphärischen Luft wieder ihre gewöhnliche Farbe an. Dieser vitale Farbenumschlag gelingt bei anderen Pflanzen nicht und läßt wohl auch auf Besonderheiten im Verhältnis der Kohlensäure zu den Zellkolloiden dieser Blüte schließen. Andererseits konnte A. R. Haas[3]) zeigen, daß die Farbe lebender Zellen trotz saurer Reaktion blau sein kann. Bemerkenswert mit Rücksicht auf die Beziehungen der Anthocyane zu den Ligninsubstanzen ist es, daß ich bei der Auffindung einer neuen Reihe von Holzreaktionen, der Färbungen des Lignins mit aliphatischen Alkoholen wie Isobutyl- und Amylalkohol unter Vermittlung von Schwefelsäure konstatieren konnte, daß auch hier die verschiedensten Färbungen, rot, blau, grün, in verschiedenen Zell-

---

[1]) Nierenstein u. Wheldale, Ber. d. chem. Ges. **34**, 3487 (1911).

[2]) H. Molisch, Ber. d. d. bot. Ges. **39**, 57 (1921).

[3]) A. R. Haas, Journ. of biol. Chem. **27**, 233 (1916).

wänden auftreten. Wenn man allenfalls, wie dies Overton tut, die verschiedenen Färbungen des Anthocyans mit Säure und Alkali auf dem Auftreten des Farbstoffes als ein- oder zweibasische Säure beruhend ansehen könnte, ist das nicht wohl möglich den anderen im gleichen Sinn verlaufenden Umfärbungen gegenüber. Schon die ältesten Beobachter wußten, daß alkoholische Anthocyanauszüge nur schwach gefärbt sind und sich beim Erhitzen bräunlich verändern, während beim Abkühlen die rote Farbe zurückkehrt. Ferner wurde mehrfach gesehen, daß alkoholische und wässerige Extrakte in der Hitze fast farblos und nur in der Kälte dunkler gefärbt sind, schließlich, daß dissoziierte Lösungsmittel allein das Anthocyan auflösen und dem Extrakt eine Färbung verleihen können. Absolut alkoholische Extrakte sind deshalb kaum gefärbt, eine Spur Säure bewirkt dann leuchtend rote Färbung, in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw. löst sich Anthocyan überhaupt nicht. In neuerer Zeit konnte aber auch festgestellt werden, daß die rote und blaue Färbung desselben Anthocyanpräparates eine Funktion des Wassergehaltes und der Temperatur ist, insofern als Papierstreifen, die mit Anthocyanlösung getränkt waren, beim Erwärmen deutlich blaue Farbe annahmen und daß auch die Extrakte selbst, die beim Erhitzen hellrot geworden waren, beim Erkalten blaustichiger wurden[1]). Das erinnert auffallend an den von Stobbe[2]) beobachteten Thermotropismus, der solche Zustandsänderungen von Farben bei Temperaturänderungen ebenfalls konstatieren konnte, während die Blaufärbung bei Wasserentzug und Rotfärbung bei Wasserzufuhr an das analoge Verhalten der Kobaltsalze erinnert. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch in lebenden Pflanzen, wie zuerst Molisch[3]) konstatierte, der bei Myosotis im Wärmeschrank die bekanntlich blaue Farbe der Blüte hellrot werden sah. Später führte Fitting[4]) solche Versuche mit Erodium cicutarium durch, welches bei sukzessiver Erwärmung eine ganze Farbenstufenleiter von blau bis hellrot durchläuft, um bei ca. 40° fast farblos zu werden; bei nachfolgender Abkühlung wird schließlich die anfängliche Farbe wieder zurückgewonnen, der Prozeß vollzieht sich

[1]) L. v. Portheim, Dankschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **91**, 499 (1915).

[2]) Stobbe, Zschr. f. angew. Chem. **21** (1908), Annal. d. Chem. **359** (1908), **380** (1911).

[3]) H. Molisch, Bot. Ztg. **47**, 17 (1888).

[4]) H. Fitting, Zschr. f. Bot. **4**, 81 (1912).

aber viel langsamer als der Verlust der Farbe. Der Umstand, daß derselbe Farbenwechsel sich auch mit Anthocyanextrakten zeigen läßt, beweist, daß es sich hier nicht um einen mit dem Leben zusammenhängenden Vorgang handelt, die ungleiche Schnelligkeit der Reversion deutet aber darauf hin, daß die Farbenänderung nicht einfach in einer Wasserentziehung und Wasseranlagerung besteht, sondern daß gleichzeitig intramolekulare Verschiebungen stattfinden und zwar disponieren die benachbarte Stellung von Hydroxylgruppen und anderen labilen Gruppen das Anthocyan zu solchen desmotropen Wanderungen, wie wir sie vom Azetessigester her kennen: man könnte sich also die Vorstellung bilden, daß es sich hier wie dort um einen Wechsel von Enol- und Ketoform handelt. Ob diese intra vitam so überaus leicht sich ergebenden auffallenden Farbenänderungen nach Willstätter durch Bildung der Pseudobase und Wiederentstehung des Farbsalzes zu erklären sind, erscheint mir nicht über allen Zweifel erhaben. Schließlich muß auch noch die Umfärbung von Blüten durch Aluminium- und Eisensalze besprochen werden, die Molisch[1]) zuerst bei Hydrangea hortensis beobachtete. Nichts gibt einen deutlicheren Begriff von der chemischen Verschiedenheit der einzelnen Anthocyane, als daß dieselbe Umfärbung, die sich durch Alaun bei der Hortensie ergibt, nur bei wenigen anderen Blüten ebenfalls eintritt. Daß es sich bei der Blaufärbung der roten Hortensienblüten, die in alaunhaltigem Nährboden gezogen werden, nicht um Eindringen des Salzes in den Zellsaft und eine dadurch bedingte Alkaleszenz des Zellsaftes handelt, wie man sich überhaupt früher die rote oder blaue Färbung des Anthocyans vorgestellt hat, ist wohl als sicher anzunehmen. Es könnte nun sein, daß die genannten Salze ebenso wie die erwähnten anderen Umstände desmotrope Verschiebungen des Farbstoffmoleküls bewirken, denn Szücs[2]) hat gezeigt, daß die erstarrende, das Protoplasma betreffende Wirkung des Aluminiumions nicht eintritt, wenn es auf anthocyanhaltige Zellen wirkt und führt wohl mit Recht diesen Umstand auf den Zuckerreichtum solcher Zellen zurück im Einvernehmen mit der Tatsache, daß Nichtleiter eine Fällung der Proteine und damit die Erstarrung des Plasmas verhinderten. Dadurch also wird das reichliche Eindringen des Aluminiumions in die Zelle und seine Reaktion mit Chromogen oder Farbstoff be-

[1]) H. Molisch, Bot. Ztg. 55, 49 (1897).
[2]) J. Szücs, Jahrb. f. wiss. Bot. 52, 269 (1913).

wirkt. Es könnte sich dabei allerdings auch um Bildung von Farblacken handeln, welche das Anthocyan, wie ich gezeigt habe, mit zahlreichen Metallen zu bilden imstande ist. Jedenfalls haben wir jetzt schon zahlreiche Umstände kennen gelernt, welche eine Modifikation der Farbe veranlassen können: die Verschiedenheit des Chromogens, welche sich wieder aus einer Verschiedenheit des Depsids, das ja von der Natur der reagierenden Säure und des Zuckers abhängig ist, ergeben kann, einerseits und aus der Art der an dem Chromogenkern befestigten Alkyle, ferner aus dem Vorhandensein und der Wirksamkeit der aus dem Chromogen den Farbstoff bildenden Oxydase. Dann die durch verschiedene Umstände wie Temperatur, Feuchtigkeit, Nährsubstrat, Bestandteile des Zellsaftes bewirkte Umfärbung und Farbentönung. Da sich alle diese Umstände kombinieren können, ist dadurch der Anhaltspunkt für das Verständnis der ungeheueren Farbenmannigfaltigkeit in der Natur gegeben[1]).

Ebenso wie das Entstehen des Anthocyanfarbstoffes ein lichtchemischer Prozeß sein kann, so auch jene des Chlorophylls, nur daß hier in der weitaus meisten Zahl der Fälle Lichtenergie wirksam sein muß. Wir kennen demgemäß nur wenige Pflanzen, welche, wie die Koniferen, auch im Dunkeln Chlorophyll ausbilden können. Die Annahme, daß Chlorophyll durch Oxydation aus einem farblosen Chromogen, dem „Leukophyll“, entstände, ist recht alt. Allerdings ist auch tatsächlich der Sauerstoff zum Ergrünen notwendig; es ist aber wichtig, Ergrünen und Chlorophyllbildung auseinander zu halten; so wird das Ergrünen auch durch Plasmolyse und andere Umstände verhindert, welche die normalen Lebensprozesse beeinträchtigen. Liro[2]) konnte feststellen daß nur die definitive Chlorophyllbildung, d. h. die durch das Ergrünen in Erscheinung tretende letzte Stufe der komplizierten Kette von synthetischen Vorgängen bei der Chlorophyllentstehung nicht allein von der Sauerstoffzufuhr, sondern sogar vom Leben der Zelle unabhängig, vielmehr ein rein photochemischer Prozeß sei. Aus den Zellen der verschiedensten Pflanzen, die in

---

[1]) Willstätter und Mallison (Annal. d. Chem. 408, 147 [1914]) erklären dies durch die Bildung verschiedener Anthocyane in einer Pflanzenart, durch die Schwankungen im Gehalt an Farbstoff, die verschiedene Reaktion des Zellsaftes und die Mischung mit verschiedenen gelben Pigmenten.

[2]) J. Liro, Über die photochemische Chlorophyllbildung bei den Phanerogamen, Helsingfors 1908.

absolutem Dunkel gewachsen waren, konnte ein Stoff erhalten werden, der bei Behandlung mit Alkohol ein Zersetzungsprodukt lieferte, das sich in Alkohol mit schwach grünlicher Farbe löst, rot fluoresziert und in seinem Spektrum ein sehr charakteristisches Band besitzt. Der Stoff, welcher dieses „Protochlorophyll“ liefert, entsteht erst beim Heranwachsen der Dunkelkeimlinge, wird also in absolutem Dunkel gebildet. Dieser Protochlorophyll liefernde Stoff, das Leukophyll[1]), geht desto schneller in Chlorophyll über, je stärker das Licht ist, die Entstehung des grünen Farbstoffes verläuft aber auch bei Sauerstoffmangel ebenso wie in normaler Luft, ebenso in Extrakten, die keine Spur Plasma enthielten. Die Chlorophyllbildung manifestiert sich demnach als rein photochemischer Prozeß. Wasser und alle wasserhaltigen Lösungsmittel zerstören das Leukophyll, dagegen wirken Äther, Petroläther, Benzol usw. kaum zerstörend ein. Ferner steht die Tatsache fest, daß der Sauerstoff für den Aufbau des Leukophyllmoleküls notwendig ist, ebenso hemmen Narkotika das Ergrünen durch Verhinderung der Leukophyllbildung. Jedoch genügt zum Ergrünen nicht die Menge des im Dunkeln gebildeten Leukophylls, sondern es ist dessen stete Nachlieferung notwendig. Beim Ergrünen der Pflanzen unterscheidet Liro betreffs der neugebildeten Chlorophyllmenge vier verschiedene Abschnitte: im ersten Abschnitte wird in jeder Zeiteinheit dieselbe Chlorophyllmenge gebildet. Im zweiten Abschnitte nehmen die gebildeten Chlorophyllmengen kontinuierlich ab; im dritten Abschnitte wird kein Chlorophyll nach dem Verbrauch des vorrätigen Leukophylls gebildet. Im vierten Abschnitt hängt die Menge des gebildeten Chlorophylls strenge von der Nachlieferung des Leukophylls ab. Der dritte, rein photochemische Abschnitt beim Ergrünen dauert bei jungen Pflanzen nur sehr kurze Zeit, er wird desto länger, je älter die Dunkelkeimlinge sind. Das Protochlorophyll aber ist das Umwandlungsprodukt des Leukophylls nur beim Absterben des Pflanzengewebes, während bei Belichtung oder beim Abtöten der lebenden Zelle (also durch Trocknen, Erfrieren oder dergl.) Chlorophyll entsteht. Wenn man z. B. vertrocknete etiolierte Keimlinge mit Wasser anfeuchtet, so entsteht bei nachheriger Belichtung nicht Chlorophyll, sondern Protochlorophyll ganz ebenso wie wenn man lebende Keimlinge in kochendem Wasser tötet. Die lebenden Plastiden grüner Pflanzen

[1]) N. Monteverde und W. Lubimenko, Biolog. Centralbl. 31, 449 (1911).

sind also fähig, zwei verschiedene grüne Pigmente, Chlorophyll und Protochlorophyll anzuhäufen, welche beide stabil sind, von denen letzteres aber das beständigere ist. Beide entstehen aus einem dritten, äußerst labilen Stoff, der sich unter dem Einfluß des Lichtes sehr rasch in Chlorophyll, bei der Wirkung verschiedener chemischer Agenzien aber in Protochlorophyll verwandelt. Bei den in Dunkeln ergrünenden Pflanzen findet diese Umwandlung ohne Lichtenergie auf Grund von noch unbekannten energetischen Vorgängen statt. Chlorophyll und Protochlorophyll stehen einander chemisch und physikalisch sehr nahe. Protochlorophyll findet man z. B. in den Samenhüllen der Cucurbitaceen in großer Menge angehäuft, es kann das Chlorophyll in seiner photosynthetischen Funktion nicht ersetzen. Lubimenko nimmt die Primärbildung eines farbigen Stoffes, des Chlorophyllogens, aus dem Leukophyll an. Die Protochlorophyllentstehung geschieht unabhängig von der Lichtenergie und wird im lebenden Gewebe, wo es sich nur bei Cucurbitaceen findet, durch unbekannte chemische Agenzien hervorgerufen, wohl aber bei allen Pflanzen durch künstliche Mittel. Auch die Chlorophyllbildung kann, wie bei den Gymnospermen, ohne Licht, auf rein chemischem Wege geschehen. Das Licht ruft also in allen diesen Fällen nur die Umlagerung des labilen Chromogens in ein stabiles Produkt hervor, eine Wirkung, die auch chemisch-energetisch erzielt werden kann. Wir sehen, daß die Bildung der beiden Pigmente Chlorophyll und Anthocyan aus ihren Chromogenen manche Ähnlichkeit bietet, in beiden Fällen die Stabilisierung, in beiden die lichtenergetische Hervorrufung, die aber auch durch chemische Reaktionen abgelöst werden kann; nur daß Anthocyan im Zellsaft, Chlorophyll an besondere plasmatische Gebilde, die Plastiden, gebunden auftritt, was mit seiner photochemischen Wirksamkeit in Zusammenhang steht. Um Protochlorophyll und Chlorophyll herum gruppiert sich eine Reihe labiler Derivate, welche bei der geringsten Beeinflussung das eine oder andere Pigment ergeben, wie Chlorophyllogen, Protochlorophyll α und β, sie alle stehen physikalisch und chemisch in Zusammenhang ebenso wie die künstlich erzeugbaren Chlorophyllderivate. Die Anhäufung des Chlorophylls in den Plastiden (das „Ergrünen“ ist nichts als die quantitative Seite des Prozesses, während die Chlorophyllbildung jene Kette von chemischen Vorgängen bildet, als deren Resultat der Farbstoff zu betrachten ist) ist ebenfalls an das Licht gebunden und es ist interessant,

daß auch jene Pflanzen, die im Dunkeln Chlorophyll zu bilden vermögen, in quantitativer Beziehung bei Abwesenheit des Lichtes nur in beschränkter Menge den Farbstoff ausbilden, dessen Anhäufung jedoch nur bei Belichtung stattfindet: die chemischen Prozesse können eben nur als Surrogat für die photochemischen Vorgänge angesehen werden, ein Surrogat, das nicht einmal von allen Pflanzen ausgenutzt werden kann; nach dieser Richtung können wir eine Parallele in jenen Organismen finden, welche, wie die Nitro- und Schwefelbakterien aus chemischen Vorgängen die Energie zur Assimilation der Kohlensäure schöpfen, die bei den grünen Pflanzen durch die Energie des Sonnenlichtes geleistet wird: auch hier bleibt die Erzeugung von Assimilaten, der Ansatz von Substanz gegenüber der grünen Pflanze in bescheidenen Grenzen. Deshalb war eine reiche Entfaltung des Lebens auf der Erde eben erst möglich, als eine energetische Verbindung mit der Sonne hergestellt war.

Zum Schluß wollen wir noch ganz kurz auf die Farbstoffe der Algen zu sprechen kommen, obwohl diese nur eine beschränkte Verbreitung im Pflanzenreich haben und zwar aus dem Grunde, weil hier chlorophyllähnliche Farbstoffe vorliegen, die vielleicht neben dem Chlorophyll für die assimilatorischen Prozesse jener Organismen eine Bedeutung haben. Molisch[1]), welcher den Farbstoff der Blaualgen, das Phykocyan, und jenen der Rotalgen, das Phykoerythrin zum erstenmal kristallisiert dargestellt hat, betrachtet dieselben auf Grund der Löslichkeitsveränderungen nach Erhitzen, auf Grund der positiv ausfallenden Eiweißreaktionen und ihrer Aussalzbarkeit als Eiweißstoffe. Die Phykoerythrinkristalle entstehen postmortal, indem das Phykoerythrin sich vom gleichzeitig vorhandenen Chlorophyll trennt und die Chromatophoren verlassend, in den Zellinhalt übertritt. Kylin[2]) unterscheidet beim Phykoerythrin zwei Modifikationen: die häufigere zeigt prachtvoll orangegelbe Fluoreszenz, die andere keine, von Phykocyan gibt es drei Modifikationen, die eine ist bei geringerer Konzentration blaugrün, bei größerer blau bis violett, die zweite ist bei geringer Konzentration blau, bei größerer violett, die

---

[1]) H. Molisch, Wiener Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. **115** (1906); Boresch, Jahrb. f. wiss. Bot. **52**, 145 (1913); H. Kylin, Zschr. f. physiol. Chem. **82**, 221 (1912), **69**, 169 (1910), **74**, 105 (1911), **76**, 396 (1912), **83**, 171 (1913).

[2]) H. Kylin, Svensk Botanisk Tidskrift, **6**, 1912, Zschr. f. physiol. Chem. **69** (1910), **76** (1912), **82** (1912), **83** (1913).

dritte ist bei geringer Konzentration hellblau, bei größerer rotviolett. Phykocyan und Phykoerythrin sind chemisch nahe verwandt, doch scheinen beide nicht nebeneinander bei Cyanophyceen vorzukommen, ebensowenig wie sich Phykoerythrin bei diesen findet; dagegen treten die beiden Farbstoffe bei Florideen nebeneinander auf. Gaidukov[1]) hat mitgeteilt, daß die Oscillaria caldariorum, die im normalen Zustande blaugrün bis spangrün ist, ihre Farbe ändert, wenn sie in grünem Lichte wächst, indem sie zuerst graugrün, dann violett und schließlich braun wird. Auf die biologische Bedeutung dieser auch bei anderen Lichtfarben von dem genannten Forscher beobachteten und als „chromatische Adaptation" gedeuteten Erscheinung wollen wir hier nicht eingehen, um so mehr als sie durch die Erfahrungen von Magnus und Schindler[2]) einerseits, von Boresch[3]) andererseits in ihrem genetischen Zusammenhang zweifelhaft geworden ist. Aus dem Studium der Absorptionskurven aber ergibt sich, daß das Phykocyan, welches bei den blaugrünen Individuen vorkommt, beim Übergang zu dem graugrünen Farbenstadium beinahe vollkommen verschwindet. Die hellviolette Farbe wird durch die Ausbildung von Phykoerythrin bedingt und in den letzten Farbenstadien ist, wie das Absorptionsspektrum zeigt, das Phykoerythrin mit etwas Phykocyan vermischt. Die Cyanophyceen und Florideen besitzen neben den für sie charakteristischen Farbstoffen auch Chlorophyll, Karotin und Xanthophyll; welche assimilatorische Rolle die Begleitfarbstoffe neben dem Chlorophyll spielen, ob sie ebenfalls assimilatorisch oder nur als Sensibilisatoren der Chlorophyllassimilation wirksam sind, ist noch durchaus fraglich. Phykocyan und Phykoerythrin sind aus einer Eiweiß- und einer Farbkomponente zusammengesetzt, deren Trennung durch Säure oder Alkali bewirkt werden kann, die Lösung der Farbstoffe fluoresziert, die Farbenkomponente enthält kein Metall und unterscheidet sich darin vom Hämatin, dem sie sonst in der Zusammensetzung gleicht, bei der Alkalibehandlung entstehen grüne Lösungen mit braunroter Fluoreszenz. Noch in Diskussion begriffen ist die Frage der

---

[1]) Gaidukov, Ber. d. d. bot. Ges. **21**, 484, 517 (1903), **22**, 23 (1904), **24**, 1 (1906).

[2]) P. Magnus und B. Schindler, Ber. d. d. bot. Ges. **30**, 314 (1912); Schindler, Zschr. f. Bot. **5**, 497 (1913).

[3]) K. Boresch, Jahrb. f. wiss. Bot. **52**, 145 (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **32**, 25 (1919).

Braunalgenfarbstoffe, und es ist nicht entschieden, ob ihnen Chlorophyll als solches oder in Form einer braunen, leicht in grüne Chlorophyllderivate übergehenden Modifikation eigen ist, da ihre braune Farbe beim raschen Abtöten in heißem Wasser einer intensiv grünen Platz macht. Wir haben schon von der Molischschen Hypothese gesprochen, nach welcher das Phäophyll der Braunalgen kein eigener Farbstoff ist, sondern ein modifiziertes Chlorophyll sei. Willstätter[1]) hat nun dargetan, das Chlorophyll sei als fertiger grüner Farbstoff in den Braunalgen enthalten neben gelben Pigmenten, wie sie als Begleiter jedes Chlorophylls auftreten, nur daß hier das molekulare Verhältnis der beiden Farbstoffgruppen nicht wie bei den Landpflanzen 3 : 1 oder 5 : 1 betrage, sondern ungefähr 1 : 1. Der Widerspruch zu Molischs Ansicht besteht allerdings nur in einem nicht ganz beweiskräftigen Schluß: „Enthielten die Algen einen Farbstoff ähnlich der oft erwähnten braunen Phase des Chlorophylls, also vom Chlorophyll wahrscheinlich durch Öffnung eines Laktamringes sich unterscheidend, so würde er unter verschiedenen Einflüssen (Wärme, Lösungsmittel) nicht in das nämliche Chlorophyll, sondern je nach den Bedingungen in die Derivate der Chlorophyllin- oder Isochlorophyllinreihe übergehen. Das ist aber nicht der Fall; es erfolgt kein Umlaktamisieren, nach den verschiedenen Behandlungen vermochten wir das Chlorophyll in der Form des Phytochlorins e zu isolieren." Es ist nun nicht einzusehen, warum nicht auch ein vom Chlorophyll verschiedener Laktamring, nachdem er durch Öffnen und Wiederschließen in Chlorophyll übergegangen ist, beim Abbau Phytochlorin e geben sollte; und was die von Willstätter beobachtete Gleichheit der Absorptionsspektra des braunen Anteiles und des gewöhnlichen Chlorophylls anlangt, während sich braune Phase und Chlorophyll darin deutlich voneinander unterscheiden, so fragt es sich nach den gemachten Erfahrungen sehr, ob es wirklich möglich ist, die vermutete braune Phase aus den Braunalgen in unveränderter Form zu isolieren; noch weniger überzeugend wirken die mikroskopischen Befunde. Ein ähnliches „Ergrünen" einer im lebenden Zustande braunen Pflanze durch Abtöten ist auch bei der Orchidee Neottia nidus avis[2]) beobachtet

[1]) R. Willstätter u. Page, Annalen d. Chemie **404**, 237 (1914).

[2]) Nach den Feststellungen von Wilschke, Zschr. f. wiss. Mikrosk. **31** (1914) enthält Neottia nur Chlorophyll a und es ist noch nicht festgestellt, ob die Assimilationstätigkeit bei diesem Saprophyten vor sich geht, s. a. F. Weber, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 233 (1920).

worden, und vielleicht ist auch diese Erscheinung ähnlich zu erklären wie nach Molisch die Grünfärbung der abgetöteten Braunalgen und nicht als besonderer Fall der Aufhellung, die alle Blätter beim Abbrühen erfahren. Das Chlorophyll der Braunalgen zeigt nach Willstätter übrigens eine merkwürdige Abweichung von dem anderer Pflanzen, indem es fast ausschließlich aus der Komponente a besteht und höchstens 5 % des Chlorophylls b enthält. Außer Karotin und Xanthophyll ist noch ein drittes Karotinoid, das Fucoxanthin, enthalten, das sauerstoffreicher ist ($C_{40}H_{54}O_6$) als Xanthophyll. Die Karotinoide, die bisher isoliert worden sind, nämlich Karotin $C_{40}H_{56}$ aus Mohrrübe, grünen Pflanzen, Braunalgen, aus dem Corpus luteum der Kuh, aus Rindergallensteinen, aus der Tomate, Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ aus Landpflanzen und Algen, aus Hühnereidotter, Fucoxanthin $C_{40}H_{54}O_6$ aus Braunalgen, kommen also im Tier- und Pflanzenreiche vor, sie schließen sich nach dieser Richtung dem Indigo an, welcher als Dibromindigo im Organismus der Purpurschnecke gebildet wird, wobei allerdings zu bemerken ist, daß in lebenden Pflanzen niemals Indigo als solcher entsteht. Der Indolkomplex ist aber in glykosidischer Form in der Pflanzenzelle vorgebildet und seine Entstehung durch die Lebenstätigkeit der Tier- und Pflanzenzelle schon durch seine Beziehungen zu den Aminosäuren erklärlich. Chlorophyll findet sich im Tierreich niemals, dagegen sind vielleicht die tierischen Melanine mit pflanzlichen Atmungspigmenten identisch.

Dynamische Chemie

Die Stoffe, welche wir als konstitutive und akzidentelle Bestandteile der Zelle kennen gelernt haben, bewegen sich in unaufhörlicher Wechselwirkung und zwar derart, daß die aneinandergrenzenden Phasen fortwährend wechseln, nur durch die fortwährende Veränderlichkeit des Kolloidzustandes kann die Koordination der Lebensvorgänge aufrecht erhalten werden. Diese Koordination ist aber nicht etwa so zu verstehen, als ob nur ein bestimmtes Neben- und Nacheinander von Reaktionen für den geregelten Lebensvorgang Bedingung sei, sondern der Reaktionsspielraum, innerhalb welches die Zellarbeit gewährleistet ist, erweist sich als sehr breit, und darauf beruht die weitgehende Selbststeuerung und Anpassungsfähigkeit des Organismus. Selbst-

redend wird sich dieses Vermögen der Zelle um so weniger eingeschränkt äußern, je weniger ihre Arbeit durch Korrelation mit anderen Zellen eingeengt ist, am freiesten also bei einzelligen Organismen. Ist der Kolloidzustand und ein bestimmtes, in diesem Rahmen gegebenes strukturelles Nebeneinander der Zellbestandteile, nicht aber eine durch geometrische Raumbegrenzung hervorgerufene Zellstruktur Grundbedingung für den Ablauf der Zellvorgänge, so sind für die Pflanzenzelle jene Stoffe, welche aus dem Kolloidverbande ausgeschieden werden, sekundär für das Zelleben als Stoffwechselend- und Zwischenprodukte, die definitiv oder transitorisch abgelagert werden, nicht minder von Bedeutung. In erster Linie ist hier die Zellwand zu erwähnen, die aber, wie bereits ausgeführt wurde, wohl ihrer Grundsubstanz, nicht aber ihrer Struktur nach als an den Kolloidvorgängen der Zelle unbeteiligtes Gebilde zu gelten hat. Vielmehr können wir heute eine distinkte Trennung zwischen dem eigentlichen, plasmatischen Lebenssubstrat und der Zellwand nicht durchführen, sondern müssen dieselbe als an der „auswählenden“ Löslichkeit, an der Semipermeabilität und manchen anderen, bisher nur dem Plasma zugeschriebenen Vorgängen beteiligt ansehen. Mit anderen Worten, die Zellwand ist ebenso als „lebendes“ Gebilde sui generis, wenn auch nicht ganz im Sinne der alten Wiesnerschen Dermatosomenlehre, zu betrachten wie das Plasma selbst. Das zeigen namentlich die Beziehungen der Membran zu den Elektrolyten, ihre Funktion als Kationen speicherndes Medium, die Eisen-, Mangan- und sonstige Metallspeicherung, ein Adsorptionsphänomen, das wie alle anderen Adsorptionserscheinungen durch Momente wie Licht, Wärme usw. beeinflußt wird. Wenn die Eisenspeicherung am Lichte befördert wird und hauptsächlich an der Oberfläche stattfindet, so muß dieses Phänomen durchaus nicht an das Leben des Plasmas gebunden sein, sondern wird durch Aktivierung von Sauerstoff an der Zellwand, wie sie von Graetz, Blaas, Tschermak u. a. beobachtet wurde, durch die Lichtbeförderung der Membranfunktion (Photechie), durch die elektrischen, von Girard studierten Membranphänomene verständlich. Kolloidchemische Prozesse vollziehen sich also nicht nur im Plasma, sondern auch in anderen Zellbestandteilen, und wir müssen auch daran festhalten, daß jeder Stoff, auch wenn er den Kolloidverband des Plasmas verlassen hat, doch auch wieder in ihn einbezogen und dadurch wieder in die Kette der Lebensvorgänge zurückgeführt werden kann. So sehen wir, daß

Stoffe, die wir als Exkrete betrachten, wieder im Stoffwechsel eine Rolle spielen können. Nur wenn der Zusammenhang der einzelnen Zellbestandteile durch irreversible Veränderung des einen oder andern gestört wurde, so durch Denaturierung der Lipoide und Proteine, welche im Zellhaushalte infolge ihres besonderen Kolloidzustandes die Hauptrolle spielen, ohne daß eine ausreichende Nachlieferung erfolgen kann, hört das Leben auf. Das Leben ist nicht an Stoffe, sondern an deren bestimmten Zusammenhang gebunden und nur dieser kolloide Zusammenhang stellt die Lebensstrukturen dar, die Eigenart der chemisch-physikalischen Wechselwirkung in Kolloidsystemen erscheint uns als Leben, die hierbei gebildeten großen Oberflächen, und die elektrochemischen Erscheinungen an solchen Oberflächen kennzeichnen die hervorragende chemische Aktivität der reagierenden Stoffe wie sie uns als Enzyme, Hormone und dergl. entgegentreten. Erst in neuerer Zeit konnte ein tieferer Einblick in die sich an den Oberflächen abspielenden physikalischen (Adsorptions-) und chemischen (Bildung von Akzeptoren) Vorgänge gewonnen werden. Es zeigte sich, daß sich alle diese Prozesse an den festen (gequollenen), in Solform dispergierten Zellbestandteilen ebenso vollziehen, wie etwa an nicht lebenden Modellen ähnlicher Oberflächenentwicklung. Wird die Oberfläche verringert oder ihre Wirksamkeit sonstwie außer Kraft gesetzt, werden auch die vitalen Vorgänge gehemmt oder inhibiert. Für die chemischen Prozesse sind die Schwermetallkatalysatoren (Eisen) bedeutungsvoll, so daß auch Stoffe, welche diese etwa in Komplexbindung überführen, hemmend wirken müssen. Daß in dem gequollenen Medium Veränderungen osmotischer und Diffusionsfaktoren das ganze Zellgetriebe beeinflussen müssen, ist selbstverständlich, ebenso daß die oberflächenaktiven, hydrophilen Phosphatide unter den festen Zellbestandteilen und ihren Adsorptionsfunktionen die Hauptrolle spielen müssen. Diese Umstände sind besonders für die Phänomene der Reizreaktionen und der Narkose bedeutungsvoll, so daß die Lipoidhypothese H. H. Meyers, die Haftdruckhypothese J. Traubes, die oberflächendynamischen Erörterungen O. Warburgs und die Vorstellungen A. Pütters, wie später auszuführen, durchaus miteinander vereinbar sind. Kennzeichnend ist ferner die hierdurch bedingte Labilität aller an den Lebensvorgängen beteiligten Substanzen und der Umstand, daß während des Lebens sich fortwährend Zerstörung und Neubildung aller

Zellbestandteile vollzieht. Dieser Umstand hat wieder Bedeutung für die Erzeugung und Umwandlung der Energie im Zellhaushalte, und umfangreichere Umsetzungen können erst dann Platz greifen, wenn von großen, außenstehenden Energiequellen wie der Sonne Energie aufgenommen und umgewertet wird. Als Vermittler der energetischen Umsetzungen dienen im allgemeinen Farbstoffe, welchen offenbar besondere chemische Potenzen der Leichtfügigkeit und des Aktivierungsvermögens innewohnen. Unserer Einsicht entzieht sich vollkommen die für die Zelle charakteristische spezifische Leistungsfähigkeit, welche voraussichtlich in einer besonderen, spezifischen Aggregation der reagierenden Zellbestandteile besteht, die der Zelle so immanent ist, daß sie sie vererbt. Da wir im Kern der Zelle ihre Vererbungssubstanz vermuten können, so müssen wir ihm, resp. den Nukleoproteiden, eine spezifische richtungsbestimmende Kraft für die Anordnung der Zellkonstituenten zuerkennen. Bei der Vielheit der Plasmabausteine und der Vielheit ihrer Zusammenordnung, im Einvernehmen mit unseren geringen Kenntnissen von der Konstitution der nativen Plasmabestandteile ist die Spezifität jeder Zelle nicht unverständlich, denn wir müssen wohl die Art ihrer Konstituenten und die Art von deren Anordnung als zellspezifisch ansehen. Vorläufig können wir aber kaum über die Annahme des Vorhandenseins einer richtunggebenden Kraft wegkommen.

Energetische Umsetzungen der Zelle

1. Energieverwertung

Für die Zellarbeit stehen zwei Gruppen von Energiefaktoren zur Verfügung: die Energie des Lichtes und die chemische Energie der Nahrung. Die in den Pflanzenkörper eingehende Energie ist wohl in allen Fällen chemische Energie, denn die Umwandlung der Lichtenergie findet sofort nach der Absorption derselben im Chlorophyllkorn statt. In der Zelle dient diese Energie zur Durchführung aller Zellfunktionen und im einzelnen Fall hat Boysen-Jensen[1]) nachgewiesen, daß sich der Prozeß des Rohrzuckeraufbaues aus der bei der Respiration freiwerdenden Energie herleiten lasse. Verschiedene äußere Faktoren, die den Respirationsprozeß beeinflussen, vermögen auch die Intensität der Rohr-

[1]) Boysen-Jensen, Bioch. Zschr. 40 (1912).

zuckersynthese zu vermindern wie beispielsweise, wenn die Pflanzen in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht werden, wo die Respiration stille steht, das rohrzuckerspaltende Invertin aber in seiner Arbeit nicht gehemmt wird: dagegen setzt die Rohrzuckersynthese sofort wieder ein, wenn die Keimlinge aus der Wasserstoffatmosphäre unter normale Verhältnisse zurückversetzt werden. Auch Temperaturschwankungen, welche die Atmungsintensität beeinflussen, lassen die Rohrzuckersynthese ansteigen oder sich vermindern. Mit dem Tode der Pflanze hört die plasmatische Atmung auf, aber die Enzyme fahren im Autolysegemisch fort zu arbeiten: auch in diesem Falle konnte eine Abnahme der Rohrzuckerkonzentration beobachtet werden. Der Atmungsprozeß, respektive die durch ihn freigesetzte Energie ist also eine notwendige Bedingung für die Rohrzuckersynthese. Nicht alle Energie, die in den Körper eingeht, verläßt ihn, sondern ein kleiner Rest bleibt im Körper zurück. Die wichtigsten Formen der umgesetzten Energie nach ihrer Ausnutzung in den Stoffwechselumsetzungen sind Elektrizität, Licht, Wärme. Die Form, in welche die chemische Energie der Nahrung in der Zelle umgesetzt wird, gewissermaßen die neutrale Zwischenform, ist wahrscheinlich Elektrizität. Wir können dies besonders bei Reizreaktionen wahrnehmen. Da wir alle Tätigkeiten und Erfolge auf Enzymwirkungen zurückführen und wissen, daß durch Verschiebung von Wirkungen Reizerfolge zustande kommen können, so werden wir auch folgern können, daß es Enzymverschiebungen sind, die für Reizerfolge maßgebend erscheinen. Nun existiert heute eine ausgedehnte Literatur über die Erkrankungen des Pflanzenorganismus, welche wie Panaschüre, Krebs, Hexenbesen usw. auf solche Enzymverschiebungen zurückzuführen sind, wir könnten die Reizreaktionen, wenn wir sie als Erfolg von Reaktionsverschiebungen auffassen, auch als abwegige Vorgänge bezeichnen, die durch Verschiebungen im selbstregulatorischen Walten der Zelle, im speziellen durch Enzymverschiebungen hervorgerufen werden. Wir können uns vorstellen, daß durch die Reizursache, sei es durch einen chemischen Reiz selbst oder einen Reiz, der Substanzen entstehen läßt, die selbst wieder osmotisch oder chemisch wirken, der normal geregelte Ablauf in der Enzymaktivierung und -inaktivierung verschoben wird, und daß dadurch der Komplex von Erscheinungen, welche in ihrem normalen Nacheinander- und Ineinandergreifen zu normalen Bewegungs- und Wachstumserscheinungen führen, in andere Bahnen

gelenkt wird. Wenn auf Reizung des Dioneablattes hin elektrische Ströme auftreten, so muß irgend eine Veränderung im Blatte durch den Reiz erfolgt sein, die zu elektrischen Spannungsänderungen führt. Die Veränderungen, welche zu den Aktionsströmen Veranlassung geben, werden chemisch-physikalischer Natur sein, und die elektrischen Spannungsdifferenzen zwischen gereizten und ungereizten Zellen nach dem Prinzip der Konzentrationsketten erklärt werden können, wie es in neuerer Zeit verschiedentlich von Tierphysiologen geschehen ist. Bekanntlich sind überall da, wo in einer Lösung von Elektrolyten eine osmotische Potentialdifferenz besteht, elektromotorische Kräfte wirksam. Nach der Theorie von Nernst findet diese wichtige Tatsache darin ihre Erklärung, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der positiv und negativ geladenen Ionen, die durch eine vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hingeführt werden, verschieden ist. Ist z. B. die Wanderungsgeschwindigkeit der positiv geladenen Ionen größer als die der negativ geladenen, so wird der weniger konzentrierte Teil der Lösung positiv zu dem konzentrierteren werden. Ebenso werden elektromotorische Kräfte infolge von osmotischer Arbeit in Lösungen von Elektrolyten, in denen ein Gefälle des osmotischen Druckes herrscht, bei gleicher oder ungleicher Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dann entwickelt, wenn die Lösungen verschiedener Konzentration etwa durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind, die nur die positiv oder nur die negativ geladenen Ionen diffundieren läßt. Mit Hilfe dieser Tatsachen läßt sich die Möglichkeit der Schaffung elektromotorischer Kräfte am Reizort im Plasma nach dem Prinzip der Konzentrationsketten ableiten, wenn wir an der sehr wahrscheinlichen Annahme festhalten, daß Änderungen im Plasma Anlaß zu den Aktionsströmen geben. Erstens nämlich würde eine elektromotorische Potentialdifferenz zwischen dem Reizort und den anderen nicht gereizten Teilen dadurch gegeben sein, daß durch den Zerfall oder irgendwelche andere Änderungen des Plasmas an der gereizten Stelle die Konzentration desselben an Elektrolyten gegenüber den nicht gereizten Teilen sich irgendwie verändert; zweitens allein dadurch, daß Plasmateile, die zwischen dem Plasma der Reizstelle und dem Plasma der nichtgereizten Zellen eingeschaltet sind, infolge der Reizung semipermeabel werden, oder daß semipermeable Schichten entsprechend gleicher Lage infolge der Reizung ihre

Semipermeabilität verändern; drittens auch allein dadurch, daß die semipermeable Plasmaschicht, welche an der Reizstelle das Plasma nach außen abschließt, durch die Reizung ihre Semipermeabilität verändert und schließlich auch dadurch, daß zwei oder auch alle drei Möglichkeiten sich kombinieren. Seit den Untersuchungen von Tröndle[1]) wissen wir, daß die Permeabilität der Plasmamembranen durch das Licht bedeutend erhöht wird, und Differenzen im Salz- und Zuckergehalt gereizter und ungereizter Zellen gehören zu den ältesten Erfahrungen chemischer Reizanalyse (Gr. Kraus)[2]), so daß wir uns vorstellen können, daß dadurch Potentialdifferenzen hervorgerufen werden, daß also die Reizerfolge im Organismus im letzten Grunde auf elektrischen und chemischen Vorgängen beruhen. Beim absterbenden Nerven und Muskel ist die hierbei auftretende Säure die Ursache der Potentialdifferenzen zwischen lebendem und absterbendem Organ ebenso wie zwischen tätigem und ruhendem Muskel. Bei der Pflanzenzelle ist es mir freilich nie gelungen, Unterschiede im Säuregehalt gereizter und ungereizter Elemente aufzufinden, daraus folgt aber natürlich nicht, daß nicht Veränderungen im Säuregehalt hier ebenfalls eine Rolle spielen sollten, ja wir sind sogar gezwungen, aus gewissen Tatsachen indirekt auf das Auftreten solcher Säureveränderungen zu schließen: gewisse Reizvorgänge bei Pflanzen, welche wie die Bewegungen der Mimosablätter oder mancher Leguminosen und Oxalideen, der Staubfäden von Cynara, Centaurea, Berberis und Helianthemum, die Bewegungen der Dionea u. a. Insektivoren, früher als Typus der Reizvorgänge aufgefaßt wurden, wohl deshalb, weil sie sichtbar und schnell vor sich gehen, können heute auf Veränderung osmotischer Größen in diesen Organen zurückgeführt werden. Die hydrostatischen Druckdifferenzen kommen in der Weise zustande, daß aus der direkt gereizten Zelle Wasser austritt, wodurch sich die Zellwände entspannen; fragen wir nun, was diesen Austritt von Gewebewasser bewirkt, so könnten wir an eine plötzliche Abnahme der Konzentration an gelösten Stoffen denken, von denen die Wasseranziehung abhängig ist, indem durch eine chemische Reaktion plötzlich die gelösten Stoffe koagulieren, ausfallen, sich kondensieren oder dergl., oder die Ursache könnte in einer plötzlichen chemischen oder physikalischen Änderung der

[1]) A. Tröndle, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich 63, 187 (1918), Jahrb. f. wiss. Bot. 48, 171 (1910).

[2]) Gr. Kraus, Abh. d. naturf. Ges. zu Halle 15 (1880).

Oberflächenschicht, der abgrenzenden Membran gelegen sein, welche von einem sehr reichlichen Austreten der gelösten Stoffe aus dem Zellinnern in das Gewebewasser gefolgt wäre, daß auch nur noch wenig Wasser festgehalten werden könnte. Nun hat zuerst Spiro[1]) beobachtet, daß die Quellung von Kolloiden durch die Gegenwart von minimalen Säuremengen stark beeinflußt wird, indem unter der Einwirkung von H-Ionen Gallerten das Vielfache ihres Gewichtes an Wasser aufzunehmen vermögen. Beim Muskel verhält sich die kontrahierte Muskelzelle der ruhenden gegenüber elektrisch negativ, so daß die Bedingungen eines elektrischen Stromes gegeben sind. Genau ebenso könnte es sich in der gereizten Mimosazelle verhalten. Grenzt eine Salzlösung an reines Wasser, so diffundieren die Ionen der Salzlösung nicht mit gleicher Geschwindigkeit ins Wasser, sondern das elektronegative Ion schneller, so daß sich das angrenzende Medium negativ aufladet, während die Elektrolytlösung positiv geladen bleibt. Am stärksten sind die Diffusionspotentiale mit Säuren als Elektrolyten, da das positive H-Ion der Säuren vielmals schneller wandert als das negative Säureion: die Folge ist das Eintreten eines Stromes. Das Auftreten von Säuren bei der Reizung würde also die ausgiebigste Erklärung für das Eintreten von elektrischen Strömen geben, welche die Plasmapermeabilität durch Veränderung der Oberflächenspannung alterieren. Wir sehen also, welche große Rolle die Elektrolyten, also Salzlösungen bei den Reizreaktionen und wohl bei allen Zellreaktionen durch Aktivierung von Elektropotentialdifferenzen spielen und wie also chemische Änderungen in der Zelle mit Änderungen in der Art und Konzentration der Lösung von Elektrolyten verbunden sind. Wo es nun zur Trennung von Anion und Kation kommt, sei es durch Unterschiede in der relativen Geschwindigkeit ihrer Bewegung, sei es durch spezifische Ionendurchlässigkeit an semipermeablen Membranen, da sind auch die Bedingungen für das Zustandekommen von Potentialunterschieden gegeben. Durch solche, infolge differenter Ionendurchlässigkeit erzeugten Potentialunterschiede werden von Wo. Ostwald auch die Reizwirkungen bei elektrischen Fischen erklärt. Die Potentialunterschiede werden da ebenso durch Ionen mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit hervorgerufen, indem sich die Membran mit der einen oder anderen Elektrizität beladet.

[1]) K. Spiro, Hofm. Beitr. z. chem. Physiol. **5**, 276 (1904); und Pemsel, Zschr. f. physiol. Chem. **26**, 233 (1898).

Tatsächlich sehen wir, daß fast jede physiologische Tätigkeit in lebenden Zellen von dem Auftreten von Potentialunterschieden begleitet ist, nicht nur die Tätigkeit des Muskels und der Drüsen, sondern auch die der belichteten Retina, die Assimilationstätigkeit in der grünen Zelle und die Reizwirkungen bei Dionea und Drosera. Als weitere Beispiele für die Rolle, welche die elektrischen Eigentümlichkeiten im Zellhaushalte spielen, sei erwähnt, daß es Waller[1]) gelungen ist, auf elektrischem Wege den Beginn des Lebens beim Hühnerei und bei pflanzlichen Geweben ebenso wie das Absterben zu konstatieren, und daß Tompa[2]) ebenfalls innige Beziehungen zwischen Leben der Zelle und elektrischen Strömen feststellte. Eine wiederholt auf Lichtreize und chemische Reize hin gemachte Beobachtung besteht darin, daß das Plasma der gereizten Zellen morphologische Veränderungen aufweist, dichter, körniger wird, daß gewissermaßen eine Aggregation von Plasmastoffen eintritt, eine Aggregation, die reversibel ist und nach einiger Zeit dem früheren homogenen Zustande des Plasmas weicht. Die photochemischen und chemischen Einwirkungen führen zu reversiblen Denaturierungsvorgängen der Proteine, Lipoide oder sonstigen Veränderungen der Plasmakolloide. Wir werden also auch hier wieder auf dieselbe Grundursache zurückgeführt, welche wir als für Reize maßgebend angesehen haben, nämlich auf Wasserverschiebungen; gerade so wie durch chemische Substanzen eine Koagulation erfolgen kann, so müssen wir annehmen, sei es auch durch Licht u. a. Reize. Und wenn diese Koagulationen auch reversibel sind, so werden sich doch allmählich jene Erscheinungen geltend machen, die beim „Altern“ der Kolloide auftreten, jede Reizung und die damit hervorgerufene Zellveränderung läßt ihre Spur zurück, welche als Mneme (Semon) und Rhythmus[3]) zum Ausdruck kommt, bei fortgesetzter Dauer zu Ermüdungserscheinungen führt und im extremen Falle zu nicht mehr reversiblen Veränderungen in den maßgebenden Zellfaktoren wird. Diese Gerinnung können wir uns an eine Veränderung der plasmatischen Oberflächenschicht gebunden oder durch eine solche primäre Änderung hervorgerufen denken, und diese Änderung selbst kann durch elektrische Veränderung im Plasmakolloid bedingt sein, welche eine Ausflockung

[1]) A. D. Waller, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. **131**, 485, 1173 (1900), Proceed. Roy. Soc. **68**, 79 (1901).

[2]) A. Tompa, Beih. z. bot. Centralbl. **12** (1902).

[3]) Siehe besonders G. Lakon, Biol. Centralbl. **35**, 401 (1915).

von Eiweiß oder dergl. hervorruft. So kommen wir auch hier wieder auf Veränderungen im Elektrotonus als primäre Veränderungen auf Reizung hin und es verdichtet sich unsere Anschauung dahin, daß wir sagen: Reize, d. h. Einwirkungen beliebiger Art, verändern den elektrischen Betrieb der Zelle in irgend einer Weise, und durch Wanderung der Lipoid- und Proteinteilchen in dem nunmehr veränderten elektrischen Felde findet eine Veränderung in der Zusammensetzung der plasmatischen Oberflächenschichten und damit eine Veränderung der Oberflächenspannung statt, infolge welcher Substanzen, die früher das Plasma nicht durchdringen konnten oder durchdrangen, jetzt aus der Zelle hinaus oder in diese hinein gelangen, resp. jetzt nicht können, was sie früher konnten. Dadurch können Zymogene mit Aktivatoren zusammenkommen, bei welchen das früher nicht möglich war, aktive Enzyme, die früher wirkten, werden jetzt gebunden, so daß der Enzymbetrieb der Zelle eine Änderung erfährt. Dadurch aber entstehen Substanzen, die früher nicht oder nicht in dieser Menge entstanden, oder sie können nicht entstehen, während sie früher dem Stoffwechsel eine bestimmte Richtung gegeben hatten, und so kommt es beispielsweise zu einer Anhäufung löslicher Stoffe, die Turgoränderungen zur Folge haben, Verlagerungen von Substanzgruppen und Verschiebungen von Wachstumsfaktoren, denn wir wissen, daß die hauptsächlichsten Wachstumsfaktoren organische Stoffe, namentlich Kohlehydrate einerseits, Wasser und die darin gelösten Salze andererseits sind. Da die genannten Änderungen sich überaus rasch in Abhängigkeit von der Energiemenge des auslösenden Faktors vollziehen, dürfen wir wohl annehmen, daß es sich hier um Vorgänge handelt, die den Ionenreaktionen der Chemie entsprechen, um Vorgänge, die in einer Auslösung gespannter latenter Energien bestehen, nicht um Schaffung neuer Reaktionen; am meisten entspricht das Bild der enzymatischen Zymogenform, welche durch die geänderten Oberflächenspannungs-Bedingungen durch einen Aktivator in schaffende Form gebracht werden, worauf der ganze zusammengesetzte Vorgang sich blitzschnell vollziehen kann, weil ein Prozeß den anderen ins Rollen bringt, so wie sich der Stoß vieler aneinanderliegender elastischer Kugeln blitzschnell fortpflanzt. Durch

dieses gegenseitige energetische Bedingen der einzelnen energieverbrauchenden Vorgänge in der Zelle wird es auch verständlich, daß, im Einvernehmen mit den überall wirksamen Zellkatalysatoren die in die Zelle eingegangene Energie dieselbe fast quantitativ wieder verläßt.

Die mechanische Energieform der Arbeit, in welcher die Energie den Tierkörper in quantitativ starkem Verhältnis verläßt, ist bei der Pflanze nicht direkt abhängig von der chemischen Energie der Nahrung und somit von Spaltung oder Verbrennung. So werden die zahlreichen Schleuderbewegungen, die wir an Früchten oder Staubgefäßen beobachten, durch Ausgleich von Spannungen, also durch Verwandlung von potentiell-mechanischer in kinetische Energie hervorgerufen; eine gewaltige Rolle bei der Bewegung der Nährstoffe, bei der Erzeugung von Drucken und Spannungen spielt die osmotische, also rein physikalische Energie; wenn man Pollenkörner in destilliertes Wasser überträgt, so zerspringen sie infolge der Entspannungstendenz der in ihnen eingeschlossenen Zellsaftlösung, Pilze, auf konzentrierten Salzlösungen kultiviert, erreichen schließlich osmotische Drucke von mehr als 200 Atmosphären und zerplatzen, in reines Wasser gebracht, infolge der ungeheuren Druckdifferenz mit großer Gewalt. So kann der osmotische Druck allein beträchtliche Energiephänomene hervorrufen. Traubenzucker als Zellsaftinhalt übt hohe osmotische Energie aus und besitzt gleichzeitig bedeutenden chemischen Energiewert. Wird der Traubenzucker bei den oxybiotischen Prozessen zu Oxalsäure veratmet, so sinkt sein chemischer Energieinhalt, aber der osmotische, physikalische erhöht sich um das Dreifache. Zum großen Teil werden also auch durch den chemischen Umsatz Potentialdifferenzen geschaffen, welche durch ihren rein physikalischen Ausgleich Arbeitsleistungen des Organismus veranlassen. Auch die Wasserbewegung, einer der wichtigsten Energiefaktoren im Leben der Pflanze, wird durch ein, nicht im Stoffwechsel erzeugtes Energiepotential ins Leben gerufen und durch die Transpiration dauernd erhalten. Freilich kann die Wasserverdunstung allein unmöglich als bewegendes und die kapillare Saugwirkung der Holzzellen als vermittelndes Agens für die Wasserbewegung angesehen werden, sondern es kommt die aktiv-physikalische Kraft der Wurzelzellen dazu, die Membranfunktion dieser stoffaufnehmenden Zellen, welche ihre Imbibitionsfähigkeit dem Wasser gegenüber und ihre besondere Elektrolyt-

adsorptionskraft nach den Gesetzen der Kolloidadsorption äußern. Wenn wir dies als aktive Lebensbetätigung dieser Zellen ansprechen wollen, so ist damit dieses kompliziertere Komplexphänomen der einfacheren Wasserleitung in den Holzzellen gegenübergestellt und ausgedrückt, daß dafür die im Plasma gegebenen Mittel der Energielieferung durch Spaltung und Verbrennung direkt in Anspruch genommen werden. Dazu kommt noch, daß ja nicht nur Wasser und Elektrolyte so in die Pflanzenzellen einwandern, sondern sie auch wieder auf demselben Wege verlassen, so daß wir hier augenscheinlich chemisch-energetische Zellprozesse mit den kolloidphysikalischen vereinigt sehen. Der Flüssigkeitsstrom wird ferner durch die zahlreichen Einzelstadien des Stoffwechsels, durch Unlöslichwerden von Stoffen bei Stoffwechselreaktionen, durch Übergehen anderer in Lösung usw. beeinflußt und reguliert. Schließlich und in letzter Linie werden eben auch die rein physikalischen Kräfte der Zelle durch den chemischen Stoff- und Energiewechsel bedingt, etwa so, wie wenn in einer Fabrik alle Arbeitsleistungen durch die kraftliefernde Dampfmaschine betrieben werden. In der Pflanzenzelle kann es zur Gewinnung von Energie wie überall nur durch Übergehen von Substanzen hohen chemischen Energiepotentials auf solche geringeren Potentials kommen, also intramolekulare und extramolekulare Spaltungen und vitale Verbrennung. Unter intramolekularen Spaltungen wollen wir dabei solche verstehen, welche ohne Hinzutreten eines Elementes von außen erfolgen, sich also als Spaltungen größerer Moleküle in kleinere darstellen: natürlich können intermediär Oxydationen, Reduktionen und dergl. auf Kosten von aus dem Spaltungsmaterial selbst stammenden Elementen dabei erfolgen wie bei allen Gärungen; unter extramolekularen Spaltungen wollen wir z. B. Oxydationen durch Sauerstoff verstehen, der nicht aus dem Substrat stammt, also beispielsweise die Oxydation von Äthylalkohol in Essigsäure durch mikrobiologische Oxydation, wobei also nicht das normale, mögliche Endprodukt der Oxydation entsteht und schließlich unter Verbrennung die Verwandlung der organischen Substanz in die letzten Verbrennungsprodukte bei der vitalen Atmungsverbrennung. Jeglicher Energiegewinn erfolgt zunächst durch intramolekulare Zerspaltung, eine Freisetzung von Energie, die wir mit dem Namen „Gärung“ schlechtweg bezeichnen; da auch als Vorstufe der vitalen Oxydation solche intramolekulare Spaltungen sich einstellen, ist gar kein Grund vorhanden, diese Stufe

des Atmungsvorganges bei der Zelle höherer Pflanzen mit einem anderen Namen zu bezeichnen als Gärung, es sei denn, daß man den berechtigten Unterschied machen will, daß bei der Gärung bestimmte, stabile Stoffe entstehen, die bei der Atmung nicht als solche auftreten, sondern vor ihrer Stabilisierung gleich weiter verändert werden. Das ist aber nur deshalb der Fall, weil die Zelle der höheren Pflanze ein viel weiter reichendes chemisches Vermögen besitzt als die niedrig organisierte, oder vielmehr, daß jene ein Nebeneinander von Enzymen aufweist, diese ein Nacheinander. Wir wissen, daß die Zelle der niederen Pflanze sich auf den verschiedensten Nährböden entwickeln kann und fallweise die für den Abbau des Substrates geeigneten Enzyme schafft; die Zelle der höheren Pflanze verfügt an sich über eine Summe von Enzymen und so kommt es, daß bei jener ein Stoffwechselprodukt zum Exkret werden muß, das bei dieser nur ein Durchgangsprodukt bildet. Daß auch gelegentlich die Zellen höherer Pflanzen bei solchen Intermediärprodukten stehen bleiben, beweisen die Sukkulenten, welche im Dunkeln Sauerstoff aufnehmen, aber nicht die entsprechende Menge Kohlensäure dafür bilden, wie sie durch Oxydation von Kohlehydraten sich entwickeln müßte, sondern den Sauerstoff in Form von organischen Säuren speichern, die durch Abbau von Zuckerarten zu diesen sauerstoffreichen Verbindungen entstehen. So wird Äpfelsäure, Oxalsäure usw. gebildet; daß diese Säuren dann photochemisch am Lichte in Kohlendioxyd zerlegt werden, ist eine, nicht mit dem Stoffwechsel der Sukkulentenzelle direkt zusammenhängende Erscheinung, die aber freilich für diesen Prozeß wohl einen besonderen Katalysator besitzen muß: auf alle Fälle haben wir hier die Erscheinung vor uns, daß sich die Zelle einer höheren Pflanze stoffwechselchemisch so verhält wie eine niedrig organisierte. Was die Zelle der höheren Pflanze durch ein Nacheinander von Stoffwechselprozessen leistet, durch die schließlich die organische Substanz unter Freisetzung ihrer potentiellen Energie mineralisiert wird, wobei sich bestimmte Zwischenstadien ergeben können, geschieht im Nacheinanderarbeiten der niedrig organisierten, meist einzelligen Lebewesen, durch welche Metabiose die Anhäufung von Substanz irgend welcher Art vermieden wird. Von den Gärungen wollen wir nur wenige, in ihrem Chemismus genauer erforschte, hier behandeln, nämlich die Gärungsformen, denen die Kohlehydrate unterliegen, also die alkoholische und Milchsäuregärung, sowie die Gärung der Eiweiß-

stoffe (Fäulnis). Der Energiegewinn kann aber durch Oxydation fast jeden Stoffes, nicht nur durch intramolekulare Zerlegungen erfolgen, und wenn die vitale Oxydation der Atmung bei der höher organisierten Pflanzenzelle ausschließlich organische Substanzen komplexer Zusammensetzung wie Zucker u. dergl. betrifft[1]), so gewinnt doch die Zelle der niederen Pflanze Energie auch durch Oxydation von Alkoholen wie Äthylalkohol zu Essigsäure (Essigbakterium), Zitronensäure (Euglena gracilis)[2]), Oxalsäure[3]) (Bac. extorquens), Weinsäure (Penicillium glaucum), Chinasäure, Quercit, Inosit, Glyzerin, Oxyfettsäuren, Aminosäuren, und selbst die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs wie Methan (Bac. methanicus), Kohlenoxyd[4]) (Bac. oligocarbophilus), ja sogar der Kohlenstoff selbst ebenso wie der Wasserstoff können als Energiematerial Verwendung finden, ferner Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Thiosulfate. Da aber diese Oxydationen nichts wesentlich Neues bieten, andererseits auch auf wenige Formen spezialisiert sind, mögen sie hier nicht behandelt werden. Bac. extorquens vermag Kalziumoxalat zu korrodieren, indem er es in Karbonat verwandelt, daneben werden keine Neben- oder Zwischenprodukte

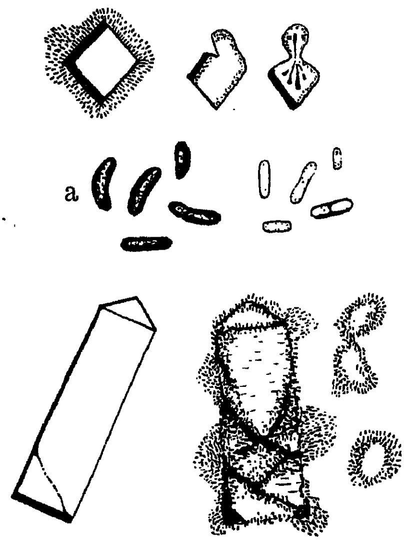


Abb. 27.
Kristalle von oxalsaurem Kalk, durch Bac. extorquens (a) korrodiert. Nach K. Bassalik.

[1]) Über enzymatischen Abbau der Oxalsäure in höheren Pflanzen s. M. Staehelin, Die Rolle der Oxalsäure in der Pflanze, Dissertation Berlin 1919; auch Bioch. Zschr. **96** (1919).

[2]) Nach J. N. Currie (Journ. Biol. Chem. **31**, 15 (1917) verarbeitet Aspergillus niger Kohlehydrate stufenweise über Zitronensäure, Oxalsäure, Kohlensäure und gewinnt dadurch die Energie zum Aufbau seines Myzels.

[3]) K. Bassalik, Jahrb. f. wiss. Bot. **53**, 255 (1914).

[4]) Omelianski, Centralbl. f. Bakt. II **8**, 193 (1902), **11**, 369 (1904); Winogradsky, Bot. Ztg. **45**, 493 (1887); Keil, Cohns Beitr. z. Biol. **11**, 335 (1912). H. Molisch, Centralbl. f. Bakt. II **33**, 55 (1912); Nathansohn, Mitteil. d. Stat Neapel **15**, 655 (1902); Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. II **11**, 593 (1903); Lieske,

gebildet (Abb. 27). Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß eine so schwer lösliche Substanz wie Kalkoxalat wieder in den Kreis des Lebens hineingezogen wird. Die gespaltenen Oxalsäuremengen liefern die für die Lebensvorgänge nötige Energie, aber auch andere Glieder der Oxalsäurereihe wie Mesoxal-, Glyoxalsäure usw. werden leicht oxydiert.

2. Intramolekulare Umsetzungen

Alkoholische Gärung. Die Vergärbarkeit der Zuckerarten durch die zuckerspaltenden Enzyme der Hefe, der Schimmel- und anderer Pilze sowie durch die Zymasen der Zellen höherer Pflanzen hängt mit ihrem molekularen Aufbau zusammen. Von Disacchariden kann nur die Maltose direkt vergoren werden, während bei den anderen erst eine Aufspaltung in gärfähige Monosen vorausgehen muß. Diese Aufspaltung kann auch enzymatisch, durch Invertin erfolgen, welches in den Zellen der meisten Hefearten gebildet wird. Die Zymase ist ein Endoenzym, kann also erst nach vollkommener Zertrümmerung der Hefezelle und Auspressen des Saftes unter hohem Druck oder durch Abtöten der Zellen bei erhaltener Wirksamkeit des Enzyms zur zellfreien Wirkung gelangen, wie dies nach der Methode von E. Buchner geschieht. Man kann also Zuckerzerspaltung sowohl mit der lebenden Zelle als auch mit Zellpreßsaft bewirken, indessen ist zwischen beiden doch ein wesentlicher Unterschied, und man kann sehr wohl zwischen vitaler und reiner Enzymtätigkeit der Hefe unterscheiden. Vor allem bleibt ein Teil der Zymase in den Preßrückständen zurück, und bei Schimmelpilzen kann auf diese Weise überhaupt die ganze Enzymmenge des zuckerhydrolysierenden Fermentes zurückgehalten werden. Überhaupt besitzt die Zellwand eine mehr oder minder große Adsorptionskraft gegenüber dem Enzym, was bei der Frage der Ekto- oder Endoenzyme wohl berücksichtigt werden muß. Ferner wird, wenn die Struktur der Zelle aufgehoben ist, im Preßsaft also ein Autolysegemisch vorliegt, die gegenseitige Einwirkung der Enzyme einsetzen, so beispielsweise die eiweißverdauende Wirkung der Endotryptase auf die Zymase sich geltend machen. Wir wissen auch, daß selenigsaures Natron, das für die Zymase der lebenden Hefezelle ein Stimulans vorstellt, für die Preßsaft-

Ber. d. d. bot. Ges. **30**, 12 (1912); H. Kaserer, Centralbl. f. Bakt. II **16**, 681 (1906); Lebedeff, Ber. d. d. bot. Ges. **27**, 598 (1909); Niklewski, Jahrb. f. wiss. Bot. **48**, 113 (1910).

zymase ein Wirkungshindernis bedeutet. Während der Gärung findet sicherlich auch Neubildung des Enzyms durch die lebende Hefezelle statt, und diese Neubildung hört natürlich im Momente des Zelltodes auf. Die vitale Lebenstätigkeit der Hefezelle besteht in der geeigneten Regulation der Absonderung von Enzym[1]). Wenn wir die normale Hefevergärung des Zuckers ins Auge fassen, so entstehen aus 100 g Monose 48,3 g Alkohol, 46,4 g Kohlendioxyd, 2,5—3,5 g Glyzerin und 0,4—0,7 g Bernsteinsäure, der Rest dient der Hefe als Baumaterial, vorausgesetzt, daß sie außerdem eine geeignete Stickstoffquelle und Mineralsubstanzen zur Verfügung hat. Zwischen dem scheinbar einfachen Zerfall des Traubenzuckers in gleiche Teile Kohlendioxyd und Alkohol sind eine Reihe verschiedener Reaktionen eingeschaltet. Wenn die Hefezelle durch die intramolekulare Zuckerzerspaltung ihr Leben zu fristen vermag, so sind doch Wachstum und Vermehrung eingeschränkt, während bei reichlichem Sauerstoffzutritt das Gärgut nicht nur energetisch, sondern auch zum Ansatz, zymotisch, verwendet wird. Wenn die Zellen höherer Pflanzen mit der durch Gärung gewonnenen Energie nicht auszukommen vermögen, so ist das doch bei einer Reihe einzelliger Organismen der Fall; die Hefe selbst ist aber kein Lebewesen, das auf die Gärungsenergie angewiesen wäre, sondern sie vermag auch ganz normal zu atmen, dabei Kohlensäure und Wasser zu erzeugen wie andere Organismen. Auf Medien kultiviert, die keine Vergärung gestatten, z. B. auf Pepton als Kohlenstoff- oder Stickstoffquelle, auf Chinasäure oder Mannit gezogen, bildet die Hefe keinen Alkohol, sondern verbrennt diese Materialien, indem sie sich deren Energie voll zunutze macht; sie muß natürlich unter diesen Umständen zugrundegehen, wenn ihr der Sauerstoff entzogen wird. Aber auch auf Zucker kultiviert, spaltet sie durchaus nicht nur Alkohol und Kohlensäure ab, sie vergärt ihn also nicht durchaus, wenn ihr Sauerstoff zur Verfügung steht, sondern veratmet einen Teil ganz normal. Anders ist es, wenn ihr Sauerstoff entzogen oder in zu geringer Menge gegeben wird: dann vergärt sie den ganzen Zucker, wobei natürlich eine viel größere Quantität, dem geringeren Energiegewinne entsprechend erforderlich ist. Bei der Vergärung der Dextrose werden nur 25,01 Kilogramm-Kalorien gebildet, während das Grammolekül eine Verbrennungswärme von 637,4 Kilogramm-

[1]) H. Pringsheim, Biolog. Centralbl. **33**, 501 (1913).

kalorien aufweist. Trotz der zur Lebensführung genügenden Energiequantität sistieren gewisse Lebensvorgänge, namentlich sind Wachstum und Vermehrung gehemmt. Übrigens ist auch die Gärung selbst, die ja wieder mit anderen Lebensvorgängen in Verbindung steht, von der Anwesenheit von Sauerstoff abhängig; eine gewisse kleine Sauerstoffmenge, die aber auch lockeren chemischen Verbindungen entnommen werden kann, ist auch dazu notwendig, und nachdem die Hefe bei vollem Luftabschluß eine Zeitlang ihr Leben durch Gärung gefristet hat, geht sie schließlich unter diesen Verhältnissen doch zugrunde, ebenso wie die Zellen höherer Pflanzen, nur dauert es länger; die Hefe bildet also gewissermaßen einen Übergang von den Zellen jener Pflanzen, die unbedingt auf die höhere Energie des Atmungsvorganges angewiesen sind, zu jenen, die nicht nur keinen Sauerstoff brauchen, sondern durch ihn direkt geschädigt werden, die anaëroben Lebewesen, die ausschließlich gären. Es ist jedoch auffallend, daß die Hefe, obzwar ein aërober Organismus, der auf passendem Substrat nur atmet, nicht gärt, doch auf vergärbaren Zuckerarten gezogen, auch bei vollem Luftzutritt, niemals allen Zucker veratmet, sondern stets auch einen Teil vergärt. Der Grund liegt in der auffallend geringen Menge Oxydase, über welche die Hefe verfügt. Daß aber auch dies nicht ganz allgemein ist, zeigen uns die in den Nektarien vieler Blüten gefundenen Hefeformen, die sogar den gebildeten Alkohol oder dessen Vorstufen zu Kohlensäure weiter oxydieren, sich also wie die Zellen höherer Pflanzen verhalten. Man findet also unter den Hefen Zellen höchster Anpassungsweite, die bald den niedersten Organismen nahestehen, bald sich den Zellen höherer Pflanzen annähern. Diese Variationsbreite zeigt sich ja auch in den zahlreichen, fett-eiweiß-kohlehydratspaltenden, esterbildenden Enzymen, welche die Hefe hervorzubringen und so jeden Nährboden auszunutzen vermag. Alkohol und Kohlensäure, die hauptsächlichsten Gärungsprodukte, sind keineswegs die einzigen, sondern daneben tritt regelmäßig Glyzerin —, als Resultat einer parallel laufenden aber quantitativ zurücktretenden Vergärungsform des Zuckers und Bernsteinsäure aus der Glutaminsäure der Eiweißnahrung auf. Azeton, Azetaldehyd und andere Ketone und Aldehyde werden, wie zuerst Neuberg[1])

---

[1]) C. Neuberg und Mitarbeiter, Bioch. Zschr. **36**, 76 (1911), **51**, 128 (1912), **61**, 171 (1914), **67**, 1 (1914).

gezeigt hat, durch die Einwirkung des Hefeenzyms „Karboxylase“ auf die als Gärungszwischenprodukte entstehenden Ketosäuren hervorgerufen, höhere Alkohole entstehen, wie F. Ehrlich[1]) gezeigt hat, aus Aminosäuren der Hefenahrung. Der Eiweißstoffwechsel der Hefe ist eine viel erörterte Frage. Die Hefe vermag ihren Stickstoffbedarf mit Ammonsalzen zu decken und bildet bei Vermehrung und Gärung kein Ammoniak, bieten wir ihr Ammonsalze, so verschwindet im Gärprozeß weit mehr Ammoniakstickstoff, als sich am Ende in der gebildeten Hefesubstanz vorfindet, ein Teil des gebotenen Stickstoffs mußte also den energetischen Weg mitmachen, wurde von der Hefezelle ausgeschieden und in Form von Eiweißabbauprodukten an die Nährflüssigkeit abgegeben. Dieser Stickstoff kann aber wieder in den Stoffwechsel gerissen werden, und Ehrlich hat gezeigt, daß die Hefe das Leucin in Amylalkohol durch Desamidierung überführen kann; das Leucin gelangt in die Nährflüssigkeit als ein Abbauprodukt von Hefeeiweiß, welches während der Gärung in Leucin u. a. Aminosäuren abgebaut wurde. Das Hefeeiweiß besteht nach H. Pringsheim hauptsächlich aus Leucin, aus dem der Amylalkohol und Valin, aus dem der Isobutylalkohol hervorgeht. Säuren und Alkohole treten zu Estern zusammen, daneben gibt es noch Aldehyde und Ketone, lauter Verbindungen mit mehr oder weniger starkem Duft, welche zusammen die Bukettstoffe des Gärungsproduktes ausmachen. Wenn Bernsteinsäure bei der gewöhnlichen Hefegärung als Nebenprodukt auftritt, so ist sie es doch nicht bei der Gärung von Amylomyces Rouxii, welcher vielmehr 25 % dieser Säure bildet. Die anaërobe Atmung erscheint uns, wie erwähnt, mit der Gärung identisch; doch konnte Hahn[2]) im vergorenen Saft von Arum maculatum keinen Alkohol finden. Die an Mannit reichen Fruchtträger von Agaricus campestris bilden weder im Leben, noch als Preßsaft untersucht, selbst bei Gegenwart von Glukose auch nur eine Spur von Alkohol, während Kohlensäure infolge Vorhandenseins eines Enzyms, das Palladin[3]) „Karbonase“ nennt, in großen Mengen ausgeschieden wird. Solche „Abnormitäten“ der Gärung erklären sich nach den Forschungen Neubergs und seiner Mitarbeiter zwanglos aus der Abhängigkeit der Gärungsprodukte

[1]) F. Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4072 (1906), **40**, 1027, 2538 (1907), **44**, 139 (1911).

[2]) M. Hahn, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 188 (1907).

[3]) W. Palladin, Bioch. Zschr. **62**, 137 (1914).

von der Reaktion des Milieus und der dadurch hervorgerufenen Fixierung, verschiedener Disproportionierung der Zwischenprodukte und Ablenkung der Reduktionsvorgänge. Saccharosefütterung steigert die anaërobe Atmung der etiolierten Blätter von Vicia Faba stark, aber auch ohne Zuckerzufuhr, nach einer längeren Hungerperiode, fahren sie fort, Kohlensäure auszuscheiden. Schimmelpilze vermögen auch auf Pepton, Chinasäure, Weinsäure intramolekular zu atmen, dabei entstehen nicht wie bei der Hefegärung Alkohol und Kohlensäure in gleichen Mengen. Es können also sowohl noch andere Stoffe als Zucker das Material für anaërobe Atmung und Gärung abgeben, als auch andere organische Stoffe als Weingeist dabei entstehen. Selbst die Kohlensäureausscheidung kann unterbleiben, wie das in Palladins Versuchen mit der Alge Chlorothecium saccharophilum im sauerstofffreien Raume der Fall war[1]); man konnte die Alge für tot halten, indessen wurde dabei nur eine intramolekulare Spaltung des Substrates ohne Kohlensäurebildung hervorgerufen, denn im Luftstrom begannen dann die Zellen die Produkte des anaëroben Zerfalls energisch zu oxydieren und schieden dabei reichlich Kohlensäure aus. Die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung sind jedenfalls sehr kompliziert, auch das Vorkommen der Enzyme Katalase und Reduktase in der Hefe spricht dafür, während, wie erwähnt, das Vorhandensein von Oxydase und daher Oxydationsvorgänge auf ein Minimum beschränkt sind. Das Endbild des Gärungsvorganges, das durch die bekannte Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\ CO_2 + 2\ C_2H_5OH$ ausgedrückt ist, drückt also den Vorgang sehr unvollkommen aus, nicht nur ist das endliche Stoffgleichgewicht auf zahlreichen vorhergegangenen, durch die verschiedensten Enzyme katalysierten Vorgängen aufgebaut, sondern die Art und Menge der endlich entstandenen Stoffe von einem Komplex äußerer und innerer Bedingungen abhängig. Bei den vorhin erwähnten Nektarhefen bildet auch der Alkohol ein Intermediärprodukt, das entweder weiter oxydiert wird oder, was wahrscheinlicher ist, die Vorstufe der Alkoholbildung wird, statt wie bei der normalen Hefegärung zu Alkohol reduziert zu werden, zur Säure oxydiert. Während die Fuselölbildung durch Desamidierung und Entkarboxylierung der entsprechenden Aminosäuren geschieht, aus ihnen also höhere Alkohole hervorgehen, entstehen bei den Abbauprozessen der Aminosäuren im

[1]) W. Palladin, Biochem. Zschr. 18, 151 (1909).

Organismus des Warmblüters nicht die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole, sondern die entsprechende Fettsäure, indem auch hier nach Desamidierung die Ketosäure, durch Entkarboxylierung der Aldehyd entsteht, aus dem dann aber nicht durch Reduktion der Alkohol, sondern die entsprechende Fettsäure hervorgeht. Wir haben hier ebenso wie bei den Nektarhefen den dritten Fall des Gärungsschemas nach Neuberg (s. S. 276) vor uns; anders z. B. bei der Vergärung von Phenylglycin mit Getreidehefe[1]). Phenylglycin $C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot COOH$ liefert dabei zunächst $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ -COOH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, die Oxyaminosäure, aus der durch Desamidierung $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, die Phenylglyoxylsäure hervorgeht, die aber dann durch Reduktion zur l-Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$ wird. Zum Gärgut zugesetzter o-Nitrobenzaldehyd wird zu dem betreffenden Alkohol reduziert[2]). Die Hefe ist also mehr als ein Arsenal von Enzymen anzusehen, denn als ein einheitlicher Organismus und da jedes Enzym für sich von außen zu beeinflussen ist, so daß seine Arbeit bald zurück, bald in den Vordergrund tritt, resultiert bei der Hefezelle eine außerordentliche biochemische Variationsbreite, sie erscheint uns bald als niederes, bald als höheres Lebewesen. Die Zymase kann durch halbprozentige Schwefelsäure unwirksam gemacht werden, aber 2 ccm dieser Säure zerstören wohl die Zymase, nicht aber das Leben des Hefepilzes, während 3 ccm beides vernichten; 0,015 g Formaldehyd oder 0,005 g Sublimat zerstören das Leben, aber nicht die Gärkraft, das Eiweiß der Zymase reagiert also gewöhnlich aber nicht immer langsamer als das Plasmaeiweiß. Es ist möglich, durch äußere Einwirkungen die Wirksamkeit des einen oder andern Enzyms in den Vordergrund zu rücken bezw. zu unterdrücken, die Enzyme gewissermaßen so heranzuzüchten wie die lebende Zelle selbst. Saccharomyceten vermögen selbst Inulin zu vergären, verfügen also über eine Inulase, um dieses komplexe Polysaccharid als zymotische und genetische Nahrung auszuwerten, wobei ebenfalls mitunter andere Produkte gebildet werden können als Äthylalkohol[3]). Bei enzymatischen Spaltungen vermehrt sich mitunter in lebenden Zellen die Enzymmenge, z. B. die der Invertase bei Gärungs-

---

[1]) O. Neubauer u. C. Fromherz, Zschr. f. physiol. Chem. **70** (1911).
[2]) F. F. Nord, Biol. Zschr. **103**, 315 (1920).
[3]) V. Grafe und V. Vouk, Zschr. f. Gärungsphysiol. **3**, 327 (1913).

vorgängen, wodurch die Wirksamkeit der eigentlichen Gärungsenzyme stark abnimmt und der Vorgang in seinem Verlauf abnorm erscheint. Oder es bilden sich unter dem Einflusse von Reizstoffen oder ungewohnten Substraten Enzyme aus, die dem Stamm wirklich oder scheinbar neu sind, oder ein latentes enzymatisches Vermögen tritt auf[1]). So wird das an sich geringe Galaktosevergärungsvermögen der Hefe durch Galaktosezufuhr so stark gesteigert, daß sie diesen Zucker schließlich so intensiv vergärt wie Dextrose. So kann auch Mucor zur Amylasebildung und Stärkeverzuckerung angeregt werden. Enzyme sind eben, wie schon früher ausgeführt wurde, Korrelativa der Spaltungssubstrate.

Wir wissen heute, daß sich die Alkoholgärung in mehreren Stadien vollzieht[2]), ein besonders merkwürdiges Zwischenprodukt haben Harden und Young[3]) und später A. Lebedeff[4]) gefunden, nämlich esterartige Verbindungen der Monosen mit zwei Molekülen Phosphorsäure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4(H_2PO_4)_2$. Glukose, Fruktose und Mannose bilden eine und dieselbe Hexosephosphorsäure und diese liefert bei der Hydrolyse immer nur Fruktose und Phosphorsäure, so daß sich damit der Umstand erklärt, daß sämtliche vergärbare Hexosen glatt in Äthylalkohol und Kohlensäure zerfallen. Diese Zwischenverbindung ist von besonderer Bedeutung durch die Entdeckung von Samec[5]) geworden, nach welcher Phosphorsäureester auch im Molekül der Stärke eine Rolle spielen; es scheint danach, daß Phosphorsäure überhaupt bei den vitalen Umsetzungen der Kohlehydrate interveniert. Natürlich wird dadurch der Mechanismus der Zuckerspaltung an sich nicht näher beleuchtet, da der Ester die noch nicht zersetzte Hexose enthält, er kommt aber als Aktivator der Zymase in Betracht. Dieser Aktivator wird durch die Lipase und Endotryptase der Hefe während der Gärung angegriffen, so daß sich das Tempo des Gärungsvorganges gegen das Ende des Pro-

[1]) H. v. Euler, Enzymchemische Studien und derselbe mit O. Svanberg, Zschr. f. physiol. Chem. **100** (1917), **102** (1918).

[2]) S. Kostytschew, Zschr. f. physiol. Chem. **79** (1912), H. Franzen und O. Steppuhn, ebendas. **77** (1912); hier sind die theoretischen Möglichkeiten erschöpfend dargestellt, welche durch die klassischen Untersuchungen Neubergs und seiner Schule ergänzt, richtiggestellt und in ihrem Zusammenhang erkannt worden sind.

[3]) Harden und Young, Centralbl. f. Bakt. II **26**, 178 (1910), Proc. Roy. Soc. **82**, 321 (1910).

[4]) Lebedeff, Compt. rend. **152**, 49 (1911), Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3256 (1912).

[5]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. **6**, 23 (1914); s. a. J. Northrop u. J. Nelson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 472 (1916).

zesses hin verlangsamt. Rubner[1]) hat gezeigt, daß die überwältigende Masse der Zerlegung des Zuckers nicht auf die vorgebildete Zymase zurückgeführt werden kann, sondern Wirkung der lebenden Zelle sein muß; diese begreift den energetischen Prozeß in sich, der zur Lebenserhaltung der Hefezelle beiträgt. Hier wurden auch zum erstenmal die Leistungen der Zellwand bei der Aufnahme der Nahrungsmittel und Abgabe der Stoffwechselprodukte studiert. Es treffen danach auf 1 qm pro 24 Stunden:

	bei 30°	bei 38°
Eiweißaufnahme	0,65 g	0,948 g
Zuckerumsatz	5,59 g	8,388 g
Wärmeproduktion . . .	0,839 Kal.	1,258 Kal.
Alkoholbildung	2,85 g	4,27 g

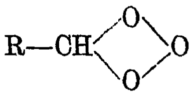
Die Adsorptionsversuche und der Nachweis der Unabhängigkeit des Zuckerverbrauches von der Konzentration erweisen auch hier, daß die Zellwand sich an der Regulation des Zuckereintritts aktiv beteiligt. Die in den Hefezellen enthaltene Endotryptase ist in ihrer Wirkung sehr von der Gärung abhängig, Einsetzen der Gärung durch Zuckerdarreichung macht sie sofort unwirksam, erst wenn durch Absterben von Hefeeiweiß Autolyse einsetzen kann, tritt sie in Wirksamkeit. Wir müssen also für lebendes, gärfähiges Protoplasma eine andere Konstitution annehmen wie für nichtgärendes. Die Phosphate nehmen auch gegenüber anderen Salzen für die Hefezelle insofern eine Sonderstellung ein, als sie die totale Gärkraft bedeutend erhöhen. An der Bildung der organischen Phosphorsäureester scheinen zwei Enzyme beteiligt zu sein, nämlich eines, welches die Hexose in das säurebindende Kohlehydrat umwandelt, denn manche Zuckerarten wie Maltose zeigen nach Euler[2]) die genannte Gärungsbeeinflussung nicht, und dann ein Enzym, welches aus letzterem und Phosphationen die Phosphorsäureester aufbaut, die Phosphatese. Nach L. Iwanoff[3]) zerfällt die Glukosegärung in mindestens drei Phasen: 1. Depolymerisation der Glukose, 2. Vereinigung ihrer Produkte mit Phosphorsäure unter dem Einflusse des leicht löslichen Enzyms Phosphatese, 3. Zerspaltung der Phosphorsäure mittels eines schwer löslichen

[1]) M. Rubner, Die Ernährung der Hefezelle bei der alkoholischen Gärung. Leipzig 1913.

[2]) H. Euler, Zschr. f. physiol. Chem. 77, 488 (1912), 80, 175 (1912).

[3]) L. Iwanoff, Centralbl. f. Bakt. II 24, 1 (1909).

Enzyms unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol. Als Zwischenprodukte kommen aber nicht nur Phosphorsäureester der vergorenen Hexosen selbst, sondern auch solche ihrer Spaltungsprodukte, der Triosen, des Glyzerinaldehyds usw. in Betracht. Die Phosphate können als Kofermente der Zymase angesehen werden, beim Filtrieren von Hefepreßsaft durch ein Gelatinefilter werden die Phosphate zurückgehalten, und nun vermag weder Rückstand noch Filtrat Gärung hervorzurufen, sondern nur die Vereinigung beider. Schon die Erfahrung, daß z. B. für die Wirkung der Ketosäuren angreifenden Karboxylase nicht alle Hefesorten und nicht alle Dauerpräparate gleich gut geeignet sind, zeigt, daß die verschiedenen Enzyme durch verschiedene Einwirkung mitkonserviert oder zerstört werden können. Von Zwischenprodukten der Alkoholgärung wurden ferner Dioxyazeton, Milchsäure u. a. namhaft gemacht, indessen sind das nur zwei der verschiedenartigen Bildungsmöglichkeiten von Alkohol und Kohlensäure aus Kohlehydraten, und wenn selbst die eine oder andere dieser Substanzen beim Gärungsvorgange gefunden wurde, so sagt das noch nicht, daß es sich wirklich um ein Zwischenprodukt handelt, im Gegenteil, es ist anzunehmen, daß wirkliche Zwischenprodukte gar nicht entstehen, sondern in Vorstufen gleich weiter verarbeitet werden und daß die Reaktion auf ein Nebengleise gefahren erscheint, wenn faßbare Zwischenprodukte auftreten. Das gebildete Kohlendioxyd muß, da Oxydationsvorgänge nur im Sinne einer intramolekularen Sauerstoffanhäufung zustande kommen können, aus einer Karboxylgruppe abgespalten werden, als deren Vorstufe die Aldehyd- oder Ketongruppe zu gelten hat. Nun hat Neuberg und Mitarbeiter in einer Reihe wichtiger Untersuchungen gezeigt, daß die Hefezelle über eine Karboxylase verfügt, die aus der Karboxylgruppe von Ketonsäuren Kohlendioxyd abspaltet; durch Reduktion geht dann die Karbonylgruppe in die Gruppe des primären Alkohols über. Somit wäre die Karboxylase am Gärungsvorgange beteiligt, indem sie aus dem Zwischenprodukt Brenztraubensäure, Kohlendioxyd und Azetaldehyd bildet, aus dem durch Reduktion dann Alkohol entsteht. In der Tat kann Azetaldehyd bei der Zuckerspaltung nachgewiesen und von der lebenden und toten Hefe unter Alkoholbildung verarbeitet werden. Auch für die Atmung der Pflanzenzelle, deren erste Phase die intramolekulare Zuckerzerspaltung darstellt, ist die Bildung von Azetaldehyd aus Zucker von Bedeutung, denn die Autoxydation von Aldehyden liefert immer ein

Moloxyd , welches als ein Koferment der Peroxydasen dienen kann, wie überhaupt Aktivierung von Sauerstoff im Plasma, an der Membran durch Lichteinwirkung usw. eine große Rolle spielt, Moloxyde mit leicht zerfallenden Sauerstoffketten, Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff wie Oxoniumbasen treten offenbar häufig als Zwischenprodukte auf, und es fragt sich, ob der Gärungsmechanismus sich nicht mehr an der Zellwand als im Plasma vollzieht, wie wir ja auch Grund haben, anzunehmen, daß die merkwürdigen Permeabilitätsveränderungen durch das Licht, die Tröndle beobachtet hat, gar nicht als Funktion des Plasmas, sondern als solche der Zellwand zu betrachten sind.

Übrigens sind auch andere wichtige Kohlehydratreaktionen in der Pflanzenzelle durch Intermediärbildung von Azetaldehyd verständlich. Nach Euler wird die Fettsynthese aus Zucker erst nach der Zymasespaltung des Zuckers zu Azetaldehyd vollzogen, auch für Terpene, organische Säuren muß dieselbe Substanz als Zwischenstadium beansprucht werden, und schließlich ist Azetaldehyd ein Koferment der Reduktase. Die Karboxylase findet sich übrigens nicht nur in der Hefezelle, sondern ist ein ubiquäres Ferment, wurde in den Samen von Lupine, Erbse, Vicia Faba, Weizen, Mais gefunden[1]. Die Oxydationsprozesse hemmen jedoch die Tätigkeit des Enzyms, indem schädigende Substanzen entstehen. Daß für alle die bei der Gärung vor sich gehenden Reaktionen Wasser notwendig ist, geht schon aus der Tatsache hervor, daß durch, wenn auch teilweisen Ersatz des Wassers durch organische Lösungsmittel die Arbeit der Zymase, Karboxylase und Reduktase stark gehemmt oder aufgehoben wird. Es ist von besonderem Interesse, daß die Ionen des Wassers bei Abwesenheit von Sauerstoff Oxydationen von Aldehyden zu Säuren bewirken können, indem sich intermediär Hydrate bilden. Dabei wird Wasserstoff gebildet, der zu Reduktionsprozessen Verwendung findet (Methylenblau wird zur Leukobase reduziert), so daß sich die Reaktionen des Wassers als gekoppelte Reaktionen darstellen.

Seit der Aufstellung der Gärungsgleichung durch Gay-Lussac war die alkoholische Gärung ein Problem, an dessen Lösung ein Pasteur und Liebig gearbeitet haben. Wir sind bei der Bio-

[1]) W. Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges. 31, 354 (1913).

chemie der Gärung in einer ungleich besseren Lage als bei der Interpretation der Kohlensäurebindung, seitdem durch Buchner die Isolierung des Zymasekomplexes und durch Neuberg[1]) und seine Schule in bewundernswerten Untersuchungen die chemische Charakterisierung dieses praktisch und theoretisch gleicherweise wichtigen Vorganges gelungen ist. Neuberg fand die Brenztraubensäure und die homologen Ketosäuren durch ein Teilenzym der Zymase, die Karboxylase, in Azetaldehyd und Kohlensäure vergärbar. Erst dadurch war der Weg der Zuckerspaltung zu den Endprodukten Kohlensäure und Alkohol vorgezeichnet, die beide im Zuckermolekül nicht vorgebildet sind. Weder Milchsäure noch Glykolaldehyd oder Methylglyoxal, die als Zwischenprodukte angesehen worden waren, teilen mit der Brenztraubensäure die für ihre Rolle als Zwischenprodukt notwendigen Bedingungen, leicht vergärbar und ungezwungen vom Zucker ableitbar zu sein. Der Azetaldehyd aber geht durch einfache Reduktion, wie sie in der Pflanzenzelle allgemein ist, in Äthylalkohol über, wobei Glyzerin als Korrektiv bei der Bildung des Alkohols wirkend, die Entstehung des Aldehyds einschränkt. Diese Zwischenprodukte bei der Gärung (Azetaldehyd und Glyzerin) abzufangen, gelang durch Anwendung eines schwach alkalischen Milieus in Form von neutralen Alkalisulfiten. Der Oxydationsvorgang beim Übergang auf die Brenztraubensäurestufe wird durch die folgende Reduktion des Aldehyds zum Alkohol paralysiert. Glyzerin und Aldehyd sind in ihrer Menge völlig korrelativ, und die Entstehung des Gärungsnebenproduktes Glyzerin hängt weder von der Hefeart noch von den Gärungsbedingungen ab, sondern ausschließlich von der Festlegung der Aldehydstufe nach einem bestimmten Gleichgewicht. Dieser Oxydationsleistung entspricht korrelativ die Reduktion zu einer äquivalenten Menge Glyzerin. Unter dem Einflusse von Natriumbikarbonat verläuft die Zuckerspaltung gleichfalls unter Bildung von Glyzerin über Azetaldehyd, nur daß aus diesem nicht Alkohol, sondern Essigsäure gebildet wird. Neben der gewöhnlichen alkoholischen Gärung in schwach saurem Medium, bei der Alkohol und Kohlensäure mit Glyzerin als Nebenprodukt entsteht, ist noch die Azetaldehyd-Glyzerinspaltung des Zuckers zu nennen, bei der durch spezifische Bindung mittels schwefligsaurer Salze die Oxydations-

[1]) C. Neuberg, Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle, Jena 1913 und Biochem. Zschr. 1911—1919, Chemiker-Ztg. 1920, Nr. 2.

stufe Azetaldehyd mit korrelativer Entstehung der Reduktionsstufe Glyzerin festgelegt wird, und schließlich unter dem Einflusse verschiedener Salze die Entstehung von Alkohol und Essigsäure aus dem Zucker einerseits, von Glyzerin andererseits. So erscheinen die „Nebenprodukte“ der alkoholischen Gärung wie Azetaldehyd, Essigsäure, Glyzerin nicht mehr als Nebengeleise der eigentlichen Reaktion, sondern als Folgen der Entstehung von Brenztraubensäure und Azetaldehyd als Zwischenstufen im Zusammenhang mit anderen Reaktionen.

Zur Festhaltung des Azetaldehyds in der Zelle benutzte Neuberg[1]) auch neutrale organische Komplexe, besonders das Dimethylhydroresorzin (Dimethyl-cyclohexandion), das mit einfachen Aldehyden (nicht mit Zuckerarten und Ketonen) unter Wasserabspaltung zu einer schwerlöslichen Verbindung, dem Anhydro-acetaldehyd-bis-dimethyl-cyclohexandion, kurz Aldomedon genannt, zusammentritt, wodurch auf ganz anderem Wege die Richtigkeit der vorstehenden Zuckerzerspaltungshypothese nicht nur für die Arbeit der Hefezelle, sondern auch des zellfreien Preßsaftes erwiesen wurde. Die Formulierung des Gärungsvorganges ist demnach folgende:

$C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O \quad = C_6H_8O_4$ (Methylglyoxalaldol)

$C_6H_8O_4 \quad = 2\,CH_2 : C(OH) \cdot COH$ bezw. die tautomere Form $2\,CH_3 \cdot CO \cdot COH$ (Methylglyoxal)

$$\begin{array}{lcl} CH_2{=}C(OH) \cdot COH + H_2O & & CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \text{ (Glyzerin)} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2 & = & \\ CH_2{=}C(OH) \cdot COH \qquad\quad | \; O & & CH_2{=}C(OH) \cdot COOH \text{ bezw. die tautomere Form } CH_3 \cdot CO \cdot COOH \text{ (Brenztraubensäure)} \end{array}$$

$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ mit Karboxylase $\longrightarrow CH_3 \cdot CHO$ (Azetaldehyd) $+ CO_2$

$$\begin{array}{lcl} CH_3 \cdot CHO \qquad\quad H_2 & & CH_3 \cdot CH_2OH \text{ (Äthylalkohol)} \\ \qquad\qquad\quad + \;\; | & = & \\ CH_3 \cdot CO \cdot CHO \quad O & & CH_3 \cdot CO \cdot COOH \text{ (Brenztraubensäure)} \end{array}$$

Während beim normalen Gärvorgang sich Oxydation und Reduktion korrelativ bedingen und die oxydative Entstehung der Brenztraubensäure ihr Gegenstück in der reduktiven Entstehung des Äthylalkohols findet, müssen die Reduktionsfaktoren sich anderweitig betätigen, wenn der zu reduzierende Aldehyd ander-

---

[1]) C. Neuberg und E. Reinfurth, Biochem. Zschr. **106**, 281 (1920).

weitig festgelegt wird. Diese Betätigung besteht, da niemals Wasserstoff als solcher entwickelt wird, in einer Zerlegung des Zuckermoleküls, wobei als korrelatives Reduktionsprodukt Glyzerin entsteht und zwar in umso höherem Maße, je mehr der Reduktionsfaktor von seinem normalen Akzeptor, dem Aldehyd, abgelenkt wird. Keinesfalls ist also die vermehrte Bildung des Glyzerins, die man wohl früher angenommen hat, ein Ausdruck für Degenerationserscheinungen der Hefezelle, und ebensowenig stammt das Glyzerin aus dem einer Autolyse anheimfallenden Fett derselben.

Aber auch in anderer Weise konnte der normale Gärungsvorgang verändert werden, wobei die harmonische, durch Enzyme hervorgerufene Wechselwirkung zwischen Oxydation und Reduktion gewahrt blieb, nämlich bei Anwesenheit alkalisch reagierender Salze wie Karbonate, Phosphate usw. Dabei findet eine enzymatische Disproportionierung zweier Moleküle des Zwischengliedes Azetaldehyd unter Aufnahme von Wasser zu Essigsäure und Alkohol nach Art der Cannizzaroschen Reaktion statt. Der freiwerdende Wasserstoff dient wieder zur Reduktion des Zuckers in Glyzerin, wobei je einem Molekül Essigsäure 2 Moleküle Glyzerin entsprechen. Die normale Zuckerspaltung erfordert also ein schwach saures Milieu, das eventuell die Hefe selbst erzeugt, während bei schwach alkalischer Reaktion das Enzym der Disproportionierung das Optimum seiner Wirksamkeit erreichte. Jede intramolekulare Benützung der Zwischenstufen Brenztraubensäure oder Azetaldehyd zu anderweitigen Stoffwechselvorgängen würde ein physiologisches „Abfangen“ dieser Zwischenstufen und demnach eine abnormale Ableitung der Reduktionsfaktoren darstellen. Der neben Essigsäure entstehende Alkohol aber geht nicht wie sonst aus der Reduktion des Azetaldehyds hervor, sondern aus dessen Disproportionierung[1]).

Danach lassen sich drei Vergärungsformen konstruieren:

1. Der gewöhnliche, in schwach saurem Milieu sich vollziehende Vorgang: a) $C_6H_{12}O_6 = 2\,CH_3 \cdot CHO + 2\,CO_2 + 2\,H_2$, b) $2\,CH_3 \cdot CHO + 2\,H_2 = 2\,C_2H_5 \cdot OH$, wobei intermediär die Karboxylase wirkt: $2\,CH_3 \cdot CO \cdot COOH = 2\,CO_2 + 2\,CH_3 \cdot CHO$.

2. Festlegung der Aldehydoxydationsstufe und korrelative Entstehung von Glyzerin: $C_6H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CHO + CO_2 + CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.

[1]) C. Neuberg u. J. Hirsch, Bioch. Zschr. **100**, 304, **105**, 307 (1919).

3. Der ebenso wie vorher gebildete Azedaldehyd wird zu Essigsäure und Alkohol disproportioniert: $2\ C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_2H_5OH + CH_3 \cdot COOH + CO_2 + 2\ CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.

Die Endprodukte dieser drei Gärungsformen sind untereinander im Zusammenhang; die H-Ionenkonzentration und der intramolekulare Bedarf an den gebildeten Oxydationsstufen Aldehyd und Ketosäure bestimmt die endgültige Form der Zwischengebilde; damit entfällt die Formulierung von „Haupt“- und „Neben“-reaktionen. Da die Hefezelle eine so vielfache Vereinigung von Enzymen darstellt, wird eine homogene Verteilung dieser Katalysatoren nicht zu erwarten sein, vielmehr wird ihre spezifische, physikalische Affinität zu den verschiedenen Plasmakonstituenten dafür maßgebend sein. Die betreffenden Umsetzungen spielen sich in den äußeren Plasmaregionen ab, wobei den Enzymen die Rolle von Seitenketten und Akzeptoren zukommt, die das Substratmolekül angreifen und umgestalten[1]). Deswegen ist es erklärlich, daß nicht nur Zusätze chemischer Art gärungsbeschleunigend wirken[2]) (das ist der Fall bei H-Akzeptoren wie Aldehyden, Ketonen, Thioaldehyden, organischen, reduzierbaren Substanzen, die Schwefel in gebundener Form enthalten, und selbst bei Kohlehydratkomplexen, die selbst nicht vergärbar sind wie Pentosen, Heptosen; besonders stimulierend wirkt Glykolaldehyd), sondern daß man auch an physikalische Beschleunigungswirkungen dieser Zusätze denken könnte, etwa Quellungsförderung und Hydratationen[3]). Auch die Rhythmik der alkoholischen Gärung weist auf ein Zusammenspiel chemischer und physikalischer Vorgänge hin[4]). An der Wirkung der Karboxylase besonders bemerkenswert ist es, daß dieses Enzym nicht wie die meisten anderen Kohlenstoff-Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen löst, sondern Kohlenstoffketten zerreißt. Aber auch die Umkehrung eines solchen Vorganges, eine enzymatische geradlinige Aneinanderlagerung von Kohlenstoffketten, die freiwillig nicht miteinander reagieren, wird durch ein in der Hefezelle wirksames Enzym, die Karboligase[5]) geleistet. Wird nämlich der Reduktionsfaktor von seinem normalen Akzeptor Azetaldehyd abgedrängt, so erscheint der Aldehyd doch nicht in korrelativem

[1]) E. Köhler, Bioch. Zschr. **110**, 128, **111**, 17 (1920).
[2]) C. Neuberg u. M. Sandberg, Bioch. Zschr. **109**, 290 (1920).
[3]) Wo. Ostwald, Bioch. Zschr. **100**, 283 (1919).
[4]) F. Köhler, Bioch. Zschr. **108**, 235 (1920).
[5]) Neuberg u. Hirsch, Naturwissensch. **9**, 334 (1921).

Verhältnis, und zwar weil ein Teil desselben mit einem zur gärenden Zuckerlösung zugesetzten Hydrierungsmaterial (Benzaldehyd) enzymatisch zu einem α, β-Oxyketon $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$ zusammengefügt wurde.

Andere Gärungen: Die Milchsäuregärung wird durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$ ausgedrückt. Pentosen, Stärke, Glyzerin werden niemals vergoren, die optische Aktivität der entstehenden Säure ist verschieden und hängt von der Art des Gärungserregers und von der Beschaffenheit des Substrates ab. Es wird nie die theoretisch berechnete Menge Milchsäure gefunden, sondern stets mehr oder weniger Zwischenprodukte, namentlich Essigsäure, ferner kombiniert sich sehr häufig Buttersäuregärung mit derselben. Die entstandene Säure wird gewöhnlich durch Kreide abgestumpft, da das wirksame Enzym gegen Milchsäure sehr empfindlich ist. Viel größer ist die Zahl der organischen Materialien, welche wie Zucker, Glyzerin, mehrwertige Alkohole, Milchsäure zu Buttersäure vergoren werden können, wobei Alkohole, niedrige Fettsäuren, Aldehyde als Nebenprodukte auftreten. Die Hauptgleichung ist $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$, wobei aber das Verhältnis von Kohlensäure und Wasserstoff beträchtliche Schwankungen aufweist. Wahrscheinlich bildet sich stets primär Milchsäure, aus deren dreigliedrigem Kohlenstoffgerüst sich erst sekundär das viergliedrige der Buttersäure durch Synthese aufbaut. Die Milchsäure dürfte zunächst in Azetaldehyd und Ameisensäure zerfallen, durch deren Kondensation Aldol und nachträgliche Umlagerung Buttersäure entsteht. Pektinstoffe, Hemizellulosen, selbst Zellulose wird durch Buttersäurebakterien angegriffen.

Neuberg und Arinstein[1]) unterscheiden drei Formen der Buttersäurebildung, eine lipogene, proteinogene und saccharogene, wovon die erstere durch Spaltung der in den Fetten präformierten Esterform, die zweite durch Desamidierung und Entkarboxylierung des Eiweißspaltproduktes Glutaminsäure vor sich geht, während die letztere Reaktion einer Synthese und nicht einer Spaltung entstammt. Die 4 C-Kette der Butylkörper kann nämlich enzymatisch auch aus 3 C-gliedrigen Ketten wie Glyzerin oder Milchsäure hervorgehen, was durch Aldolkondensation möglich ist, indem die Milchsäure zunächst zu Azetaldehyd wird. Tatsächlich konnte von Neuberg und Nord und von ersterem und Arinstein gezeigt

---

[1]) C. Neuberg, Die Naturwissenschaften l. c.

werden, daß bei typischen Butylgärungen Aldehyd „abgefangen" werden kann. Wenn es auch bisher nicht möglich war, biochemisch Aldehyd in Butylabkömmlinge überzuführen, gelang dies doch bei der Vergärung des Aldols der Brenztraubensäure, das seinerseits schon beim Stehen in freiwilliger Kondensation entsteht. Ebenso wie die Brenztraubensäure als Muttersubstanz des Äthylalkohols in der geistigen, der Essigsäure in der Essiggärung zu gelten hat, tritt sie nunmehr auch in ein genetisches Verhältnis zu den enzymatisch aus dem Kohlenstoffgerüst des Zuckers hervorgehenden Butylderivaten. Damit ist wieder eine Verknüpfung von Abbau- und enzymatischen Aufbauvorgängen in den Zellen der Mikroben gegeben, welche einen deutlichen Hinweis auf deren biochemischen Zusammenhang mit den analogen Vorgängen der Tierzelle darstellt.

Bei der eigentlichen Zellulosegärung, bei welcher aus der Zellulose schließlich Methan und Kohlendioxyd gebildet wird, findet primär eine Hydrolyse zu Monosacchariden statt, aus denen dann erst in der Methangärung die erwähnten Endprodukte gebildet werden; daneben treten niedere Fettsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Buttersäure auf, welche ebenfalls schließlich in Methan und Kohlensäure zerfallen. Das sind aber nicht die einzigen Formen der Kohlehydratzerlegung, vielmehr bildet die Zelle von Citromyces glaber aus Glukose neben Kohlendioxyd Zitronensäure, Penicillium erzeugt Oxalsäure, Mucor stolonifer Fumarsäure.

Eine besondere Gruppe stellt die Verarbeitung von Eiweiß durch die Zellen der Verwesungs- und Fäulnisbakterien dar. Bei Luftabschluß vollzieht sich ausgiebiger die Arbeit der Anaëroben, die als Fäulnis bezeichnet wird, wobei widerlich riechende Stoffwechselprodukte entstehen, während bei Luftzutritt vornehmlich Vermoderung oder Verwesung (erstere Bezeichnung gilt für die Verarbeitung pflanzlicher Stoffe) erfolgt. Bei der Vermoderung entstehen aus dem vornehmlich Kohlehydrate enthaltenden vermodernden Pflanzenmaterial im wesentlichen Säuren, die nicht sehr unangenehm riechen, während aus den stickstoff- und schwefelreichen Eiweißkörpern des Tierleibes und der eiweißreichen Samen die widerlich riechenden Stickstoffbasen und Schwefelverbindungen entstehen. Die Eiweißstoffe werden von der Bakterienzelle in derselben Weise abgebaut wie von den proteolytischen Enzymen, nämlich über Peptone in Aminosäuren, aus denen dann einerseits die Aminogruppen entfernt und in der weiteren Folge aus der

Karboxylgruppe Kohlensäure abgespalten wird. Im ersteren Falle entstehen Fettsäuren, im letzteren Amine wie Cadaverin und Putrescin. Die Vorgänge, welche sich bei der Fäulnis abspielen, lassen sich nach Ellinger[1]) in drei Gruppen bringen: 1. Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff (Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan), 2. Abspaltung von Kohlensäure (Lysin, Putrescin, Cadaverin), 3. Oxydativer Abbau von Monoaminosäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säuren ohne Aminogruppe, worauf dann noch Kohlensäureabspaltung erfolgen kann (Oxyphenylessigsäure, Kresol, Phenol). Der Schwefel des Proteins erscheint teils als Schwefelwasserstoff, teils als Methylmerkaptan.

3. Die Zellatmung

In der Zellatmung haben wir Oxydationsvorgänge vor uns, die das erzielbare Höchstmaß von Energie aus dem betreffenden organischen Substrat in Freiheit setzen, wobei jedoch zunächst „Reaktionswiderstände" beseitigt werden müssen. Das zu veratmende Material ist bei gewöhnlicher Temperatur dem molekularen Sauerstoff gegenüber ebenso indifferent wie etwa Kohle; während aber hier Energiezufuhr (Entzündungswärme) notwendig ist, um den Kraftinhalt der Kohle zu entwickeln, verläuft die vitale „Entzündung" nicht nur ohne Energiezufuhr, sondern je nach dem Energiebedarf der Zelle abgestuft und an einzelnen Stellen des Plastids. Das hier wirksame Moment sind Vorgänge an Oberflächen und die wirksamen Stellen die festen Zellbestandteile, während die Zellflüssigkeit an den Atmungsvorgängen nicht beteiligt ist. Wir verdanken O. Warburg die Feststellung und Erörterung dieser wichtigen Tatsache[2]). Die Zellatmung kann nun ohne Schädigung des sonstigen Zellebens einerseits durch Stoffe gehemmt werden, welche wie die Aldehyde mittels ihrer chemisch-reaktionsfähigen Gruppen, oder welche wie die Alkohole, Urethane usw. durch Flockung, also grenzflächenverändernd wirken. Es handelt sich bei der adsorptiven Bindung des Atmungsmaterials an die festen Zellbestandteile um den gleichen Vorgang, wie er sich bei der Verbrennung von Aminosäuren unter gewöhnlicher Temperatur abspielt, wenn diese aus wässeriger Lösung an schwermetallhaltiger

---

[1]) A. Ellinger, Ergebn. d. Physiol. 6 (1907), E. J. Lesser, ebendas. 8 (1909).

[2]) O. Warburg, Zschr. f. physiol. Chem. 70, 413 (1911), Pflügers Archiv **154**, 599 (1913), **158**, 189 (1914), Ergebn. d. Physiol. **14**, 253 (1914), Festschr. d. Kaiser-Wilhelm-Ges., Berlin 1921.

Kohle adsorbiert werden, wobei deren Stickstoff nicht mitoxydiert, sondern ebenso wie in der lebenden Zelle als Ammoniak abgespalten wird. Die Zersetzlichkeit organischer Komplexe in der lebenden Zelle beruht gleichfalls zum Teil auf einer Oberflächenverdichtung, zum Teil auf Schwermetallkatalysen. Diese Vorgänge spielen sich gleichzeitig ab und sind gegen äußere Einflüsse verschieden widerstandsfähig, so z. B. die Oberflächenkatalyse gegen Temperatureinwirkung weniger resistent als die Schwermetallkatalyse[1]).

Es ist eigentlich selbstverständlich, daß alle Erregungs- und Lähmungsvorgänge mit dem Eintreten und Abgestuftsein der Oxydationsvorgänge in engster Beziehung stehen müssen, mögen diese nun „intramolekular“ oder von außen in Gang gesetzt werden, denn sie sind ja die Quelle der Energielieferung. Daher werden auch alle Einwirkungen auf plasmatische Oberflächen und deren Katalysen sofort den Ablauf der Lebensvorgänge, in erster Linie des Wachstums modifizieren; das wird bei Einwirkung von Reizen aller Art der Fall sein, und solche Oberflächenveränderungen werden sich, namentlich in der jugendlichen Zelle mit ihrem Überschuß an hydrophilen Kolloiden, in feinsten Abstufungen bei Veränderung in der Verteilung des Quellungswassers ergeben, woraus dann schließlich als Ursache der Reizkrümmung eine Veränderung der Wachstumsverhältnisse eintritt.

Auf die Korrelation zwischen vitalen Oxydationen und Narkose hat bekanntlich Verworn nachdrücklich hingewiesen, aber erst O. Warburg hat die Einflußnahme der Narkotika auf die Oberflächenerscheinungen in genetische Beziehung gebracht. Aus einem Gemisch von Aminosäure und Narkotikum wird durch feingepulverte Kohle weniger Aminosäure adsorbiert, als aus der reinen Aminosäurelösung, andererseits verdrängt nachträglich zugesetztes Narkotikum die bereits adsorbierte Aminosäure: Oxydationshemmung und Adsorptionsverdrängung laufen parallel. Das verdrängende Narkotikum aber verbrennt seinerseits gewöhnlich nicht, sondern verhält sich resistent gegen Sauerstoff. Das Narkotikum bedeckt also die wirksame Oberfläche und bedingt dadurch deren Verkleinerung. Aber auch Stoffe, welche ein geringes Adsorptionsvermögen besitzen wie Blausäure, Aminosäuren also aus der Kohleoberfläche kaum verdrängen, hemmen deren Verbrennung; daraus folgt, daß nicht nur die Oberfläche an sich wirksam sein muß,

[1]) V. Grafe, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 114 (1905).

sondern auch gewisse Bestandteile des Adsorptionsmediums, als welche Schwermetallkatalysatoren in Betracht kommen, die bekanntlich gerade durch Blausäure leicht in (offenbar unwirksame) Komplexverbindungen übergeführt werden.

Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nicht auch Lipoide, wenn sie vorhanden sind, bei der Narkose eine Rolle spielen können, und schließlich kommt auch die Fähigkeit der Diosmose in Betracht, also die durch den Haftdruck merkbare Oberflächenaktivität (je geringer der Haftdruck gegenüber dem Wasser ist, desto mehr konzentrieren sich die Narkotika an der Grenzfläche) und die Fähigkeit, Gele zum Quellen und zur Lösung zu bringen[1]). Speziell letzteres, das Parallelgehen von Gelatinelösungsgeschwindigkeit und narkotischer Kraft deutet auf einen ursächlichen Zusammenhang hin und kommt wohl nicht nur bei stofflichen, sondern auch bei energetischen (Reiz-) Einflüssen in Betracht. Daß beim Aufquellen des Membrankolloids die Durchlässigkeit desselben erhöht, die elektrischen Potentiale geändert und der Zellhaushalt nach anderer Richtung gesteuert wird, wurde von J. Traube (l. c.) überzeugend dargetan.

Als Vorbereitung für die vitale Verbrennung finden Spaltungen statt, welche das Molekül der zu verbrennenden Verbindung, die nicht direkt verbrannt werden kann, lockern. Auch hier besteht die Parallele mit der Verbrennung der Kohle, aus welcher im Ofen durch trockene Destillation eine Reihe von leichter verbrennlichen Zwischenprodukten entstehen. Findet kein Zutritt von Sauerstoff statt, so bleibt diese Phase der Atmung die ausschließliche, und es kommt zur intramolekularen Atmung, von der Godlewski und Polseniusz[2]) nachgewiesen haben, daß sie mit der typischen Alkoholgärung in allen wesentlichen Punkten übereinstimmt; da Kohlehydrate das wichtigste Atmungsmaterial der Pflanzenzelle darstellen, ist diese Tatsache von vornherein begreiflich. Es muß also auch bei der Atmung ein zymaseähnliches Enzym intervenieren und selbstredend auch bei Sauerstoffzutritt wirksam sein; indessen wird man dann keine Bildung von Alkohol erwarten dürfen, sondern es werden die intermediären Produkte der Alkoholgärung im Atmungsprozesse oxydiert werden. Als erste Phase muß also jedenfalls die Bildung labiler Zwischen-

---

[1]) J. Traube, Pflügers Archiv **176**, 70 (1919), hier auch umfassende Literatur.

[2]) S. Kostytschew, Biochem. Zschr. **15** (1908), Zschr. f. physiol. Chem. **67** (1910); Godlewski u. Polseniusz, Bull. de l'Acad. de Cracovie 1901, 227, 1897, 217.

produkte gelten, über die später zu sprechen sein wird. Jedoch müssen wir uns auch vorstellen, daß der molekulare Sauerstoff zunächst in eine für die Verbrennung aktivere Form gebracht wird. Bach und Engler[1]) haben gezeigt, daß bei den Autoxydationsvorgängen ungesättigte Sauerstoffmoleküle entstehen, die sich an die autoxydablen, sehr leicht dissoziationsfähigen Stoffe anlagern. Diese labilen Stoffe werden Autoxydatoren, die peroxydartigen Produkte der Autoxydation Moloxyde genannt; diese Moloxyde vermögen andere Stoffe, die Akzeptoren, zu oxydieren, die an sich mit dem molekularen Sauerstoff nicht zusammentreten können. Der Autoxydator oder Induktor tritt mit dem Aktor genannten molekularen Sauerstoff zum Moloxyd zusammen, das seinen Sauerstoff an den Akzeptor abgibt, also selbst reduziert wird. Das Schema der verlaufenden gekoppelten Reaktion ist also: $A + O_2 \longrightarrow AO_2$ und $AO_2 + B \longrightarrow AO + BO$. Mitunter genügt aber die Moloxydbildung noch nicht zur Oxydation des Akzeptors, sondern es bildet sich intermediär noch ein sekundäres Peroxyd. So wird Weinsäure von Wasserstoffsuperoxyd nur langsam oxydiert, dagegen schnell bei Gegenwart einer Spur Eisenvitriol. Intermediär bildet sich nämlich Eisenperoxyd. Wir haben dann: Wasserstoffsuperoxyd (Aktor) + Eisensulfat (Induktor) = Eisenperoxyd (sekundäres Peroxyd) + Aktor (reduz.) und Eisenperoxyd + Weinsäure (Akzeptor) = Ferrisulfat + Hydroxymaleinsäure (Oxydationsprodukt von Weinsäure). Für die Oxydation des Akzeptors ist es also wesentlich, daß sich bei der Reduktion des Aktors Eisenperoxyd bildet, während die chemische Natur des Aktors keine große Rolle spielt. Nach demselben Schema vollzieht sich auch die vitale Oxydation in der Zelle, und die Autoxydatoren nehmen den molekularen Sauerstoff unter Bildung von peroxydartigen Oxygenasen auf. Organische Induktoren, die Peroxydasen, erhöhen das Oxydationspotential dieser Peroxyde. Die Peroxydase entspricht also als Bildner eines sekundären Peroxyds dem Eisensulfat in seiner Wirksamkeit. Die Peroxydase ist demnach kein Enzym und wirkt auch durchaus nicht spezifisch, wie ja Aktor und Akzeptor bei der gekoppelten Reaktion in ihrer Natur sehr wechseln können und nur die chemische Natur der Zwischenstufe des Induktors in Betracht kommt. Nach den Erfahrungen

---

[1]) Bach, Zahlr. Abh. in den Ber. d. d. chem. Ges. seit 1902. Engler, Über Zerfallsprodukte in der Natur, Leipzig 1911. C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904.

an Membranen ist es durchaus wahrscheinlich, daß wir alle jene peroxydbildenden Stoffe in der Membran zu suchen haben und daß sie nur im Komplex mit dieser ihre Wirksamkeit zu entfalten vermögen; daraus würde sich auch erklären, daß durch Oxydase- und Peroxydasepräparate Zucker nicht angegriffen wird, so daß man schon verschiedentlich an der Bedeutung dieser Stoffe für die Atmung gezweifelt hat. Die Oxydasen sind eben keine Fermente, sondern physikalisch-chemische Aktivatoren des Sauerstoffs an Oberflächen. Mit viel Glück hat Kostytschew[1]) ein Schema der hier verlaufenden Vorgänge damit experimentell geschaffen, daß er zeigen konnte, die Alkoholgärung ergäbe leicht oxydable Stoffe, die durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart des Ferroions leicht zu CO_2 verbrannt werden, und dasselbe ist durch Anwendung von Peroxydase der Fall. In dem primären Stadium der Atmung werden also einerseits die Kohlehydrate durch Zymase in labile Zwischenprodukte der Alkoholgärung verwandelt, andererseits der Luftsauerstoff auf die Autoxydatoren zur Bildung der primären Peroxyde (Oxygenasen) übertragen, welche nach unserer Vorstellung an den Oberflächen wirksam sind, so daß der Sauerstoff von der Wand in aktiver Form auf oxydable Stoffe oder durch Eingreifen der Peroxydase auf sekundäre Peroxyde übertragen wird. Die Zwischenprodukte der Alkoholgärung repräsentieren also die zu oxydierenden Akzeptoren. Bei den Oxydationen und Reduktionen des gekoppelten Prozesses sind die Ionen des Wassers beteiligt. Hoppe-Seyler hat darauf hingewiesen, daß bei der alkoholischen Gärung eine Umlagerung des Sauerstoffs von Wasserstoff zu Kohlenstoff unter Bildung von Kohlendioxyd stattfindet. Eine ebensolche Umlagerung nimmt Palladin[2]) auch für den Atmungsprozeß an, und da der Traubenzucker über die zur Oxydation seines gesamten Kohlenstoffs notwendige Sauerstoffmenge nicht verfügt, wird der fehlende Sauerstoff dem Wasser entnommen. Die Wasserstoffatome, die dabei frei werden, binden sich an Akzeptoren, die in der Pflanze sehr verbreitet sind und von Palladin als Atmungspigmente bezeichnet wurden. Diese werden dadurch in ihre Leukoverbindungen verwandelt. Die

[1]) S. Kostytschew, Bioch. Zschr. 15 (1908), Zschr. f. physiol. Chem. 67 (1910), Jahrb. f. wiss. Bot. 40 (1904), 59 (1911) usw.

[2]) W. Palladin, Zahlreiche Abhandlungen in Ber. d. d. bot. Ges., Biochem. Zschr., Zschr. f. physiol. Chem. seit 1908, z. B. Biochem. Zschr. 18 (1909), Zschr. f. Gärungsphysiol. 1 (1912), ferner Pflanzenphysiologie Berlin 1911.

Atmungspigmente befinden sich daher in der Pflanzenzelle in Gestalt von farblosen Chromogenen oder deren Glykosiden und Phosphatiden als Prochromogene. Bei Anwesenheit von freiem Chromogen kann der betreffende Extrakt durch Peroxydase und Wasserstoffsuperoxyd zum Pigment umgebildet werden[1]), ist kein freies Chromogen, sondern Prochromogen zugegen, so muß der Pigmentbildung Chromogenentstehung, also Autolyse vorhergehen. Wenn ungesättigte Verbindungen wie Methylenblau in der Zelle oxydierend wirken und dabei in Leukoverbindungen übergehen, so kann, wie in diesem Falle ersichtlich ist, die Oxydationswirkung nicht in einer Sauerstoffabgabe (Methylenblau enthält gar keinen Sauerstoff), sondern muß in einem Wasserstoffentzug durch das Methylenblau bestehen. Bei der Atmung erfolgt also eine Assimilation von Wasser, dessen Sauerstoff zur teilweisen Oxydation des Glukosekohlenstoffs (die andere Hälfte des Glukosekohlenstoffs wird durch Umlagerung des Glukosesauerstoffs oxydiert) dient. Die gesamte während der Atmung ausgeschiedene Kohlensäure ist demnach anaëroben Ursprungs. Wieland[2]) hat extravital gezeigt, daß bei der Einwirkung von Palladiummohr auf Traubenzucker in sauerstofffreiem Raume bei Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoffakzeptor Kohlendioxyd ausgeschieden wird. Natürlich wird die Wasserstoffentziehung aus der Glukose nicht direkt, sondern unter Bildung verschiedener Zwischenprodukte der Hydratation erfolgen. Besonders leicht vollzieht sich die Dehydrierung der Milchsäure, wobei Brenztraubensäure gebildet wird, welche Ketosäure wir oben als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung bezeichneten, die durch Neubergs Karboxylase in Azeton resp. Azetaldehyd verwandelt wird, in die Intermediärstoffe der Zuckerverarbeitung. Die Koppelung von Oxydationen und Reduktionen durch Intervention des Wassers spielt jedenfalls bei Gärung und Atmung eine wichtige Rolle. Die Beteiligung des Wassers an den Oxydations- und Reduktionsprozessen, bei der Oxydation des Traubenzuckers durch Methylenblau in den Versuchen von Wieland hat ihr Analogon in der gleichen Beteiligung des Wassers bei Atmung und Gärung, indessen sind hier statt des einen Kataly-

---

[1]) Nach M. Wheldale-Onslow, Bioch. Journ. **13**, 1 (1919), **14**, 535 (1920) oxydieren sich nur Verbindungen, die zwei OH-Gruppen in o-Stellung enthalten, an der Luft unter Bildung von Peroxyden.

[2]) H. Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2606 (1912), **46**, 3339 (1913), **47**, 2085 (1915).

sators Palladiummohr mehrere Enzyme wie Zymasen, Karboxylase, Reduktasen, Katalasen und deren Kofermente wie Phosphate, Lipoide und unbekannte Stoffe des Zellsaftes beteiligt. Der freiwerdende Wasserstoff muß übrigens nicht immer gebunden werden, so scheidet das Buttersäurebakterium Wasserstoff als solchen aus, ferner werden die Aldehyde der Hefegärung zu Alkoholen reduziert. Das Zwischenprodukt der Glukosespaltung ist nach Neuberg Methylglyoxal $CH_3 \cdot CO \cdot COH$, welches durch das Wasser zu Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ oxydiert wird, aus dem die Karboxylase neben Kohlendioxyd Azetaldehyd $CH_3 \cdot COH$ bildet; zwischen den beiden Aldehyden $CH_3 \cdot CO \cdot COH + CH_3 \cdot CHO$ findet Cannizzaros Reaktion statt, die darin besteht, daß durch Reduktion des einen Aldehyds zum Alkohol (hier des Azetaldehyds zum Äthylalkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$) der andere zur Säure (hier Methylglyoxal zur Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$) oxydiert wird, so daß ein fortwährender Kreisprozeß sich vollzieht, bis alle Glukose zerstört ist. Die Beteiligung des Wassers kennzeichnet dann das Schema:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 \cdot CO \cdot COH & O & CH_3 \cdot CO \cdot \boxed{COO}H \longrightarrow CH_3 \cdot COH \quad \searrow \quad CH_3 \cdot CH_2OH \\ & + \;|\; = & \\ CH_3 \cdot COH & H_2 & CH_3 \cdot CH_2OH \qquad\qquad CH_3 \cdot CO \cdot COH \quad \nearrow \quad CH_3 \cdot CO \cdot COOH \end{array}$$

Das Methylenblau oder die Atmungschromogene entnehmen dem System Wasserstoff und zwar in den Anfangsstadien des intramolekularen Prozesses; jedes auf diese Weise entnommene Wasserstoffmolekül hält die Spaltung der Glukose in Kohlensäure und Alkohol auf, durch Verwendung entsprechender Mengen Methylenblau kann man also die Atmungs- oder Gärungszerlegung des Zuckers in jedem beliebigen Moment unterbrechen. Die anaëroben Organismen vermögen den als freien Wasserstoff oder als Alkohol ausgeschiedenen Wasserstoff nicht weiter energetisch zu verwenden, da kein Sauerstoff zugegen ist. Wird aber dieses Material nicht ausgenutzt, so geht von der totalen Verbrennungswärme der Glukose per 709 cal. die Verbrennungswärme von 2 Molekülen Alkohol $= 2 \cdot 326$ cal. verloren, so daß nur 57 cal. gewonnen werden. Die Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff beträgt 34,6 cal., die von 1 g Kohlenstoff 8 cal., so daß die größte Energiequantität aus der Verbrennung des Wasserstoffs und nicht aus der des Kohlenstoffs stammt. Wenn also bei Luftzutritt der Traubenzucker unter Beteiligung des Wassers oxydiert wird, so wird der dabei freiwerdende Wasserstoff von den Atmungspigmenten aufgenommen, welche dadurch zu Chromogen reduziert werden,

nach dem Schema: $C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 12\,R$ (Pigment) $= 6\,CO_2 + 12\,RH_2$, worauf dann durch Sauerstoffzutritt die Wasserbildung erfolgt: $12\,RH_2 + 6\,O_2 = 12\,H_2O + 12\,R$. Die bei der Atmung gebildete Kohlensäure entstammt also dem intramolekularen, das Wasser dem oxybiotischen Stadium, und der aufgenommene Sauerstoff dient ausschließlich der Oxydation des an die Atmungschromogene gebundenen Wasserstoffs. Nach dieser Richtung besonders interessant ist der Versuch von Wieland mit lebenden und abgetöteten Essigbakterien, durch welchen klar bewiesen wird, daß zur Oxydation des Alkohols zu Essigsäure kein Sauerstoff notwendig sei, wenn man nur für die Gegenwart eines Wasserstoffakzeptors wie Methylenblau oder Chinon sorgt: die Oxydation des Alkohols erfolgt nämlich auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, und der Luftsauerstoff bewirkt nur die Verbrennung des Wasserstoffs aus dem Wasser, ist also bei der Essigsäurebildung direkt nicht beteiligt, so daß auch der Atmungsmechanismus der höheren Pflanzenzelle auf einem derartigen Prozeß beruhen dürfte. Intramolekulare Atmung und vitale Oxydation gehen jedoch, wenn auch mit verschiedenem Energiegewinn, gleichsinnig vor sich, wie die fast parallel verlaufenden Kurven beider Vorgänge zeigen (Abb. 28).

Die Beteiligung des Wassers spielt auch bei der von Nathansohn[1]) für die physiologische Verbrennung als einen elektrolytischen Oxydationsprozeß gegebenen Hypothese eine Rolle. Die ungleiche Ionenverteilung an den protoplasmatischen Grenzflächen führt ja nach der Bernsteinschen Membrantheorie zu Potentialdifferenzen und infolge der Kapillarstruktur des Plasmas zu bioelektrischen Strömen. Die hierdurch bewirkte Elektroendosmose des Wassers bewirkt wieder elektrolytische Vorgänge, durch welche Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden; aber nur dann kann die Elektrolyse fortschreiten, wenn die Elektrolysenprodukte fortdauernd entfernt werden, wenn also im Plasma Oxydationen und Reduktionen vor sich gehen. Der naszierende Sauerstoff wird von zahlreichen Stoffwechselzwischenprodukten, z. B. den aromatischen Chromogenen (Chinonen usw.) aufgenommen, zumal Oxydasen und anorganische Katalysatoren die Übertragung beschleunigen. Schwieriger wird die Entfernung des Wasserstoffs zu erklären

---

[1]) A. Nathansohn, Kolloidchem. Beih. **11**, 261 (1919), hier auch sehr vollständige Literaturzusammenstellung. R. Stoppel, Zschr. f. Bot. **12**, 529 (1920). Auch in dieser interessanten Arbeit ist die Literatur eingehend berücksichtigt.

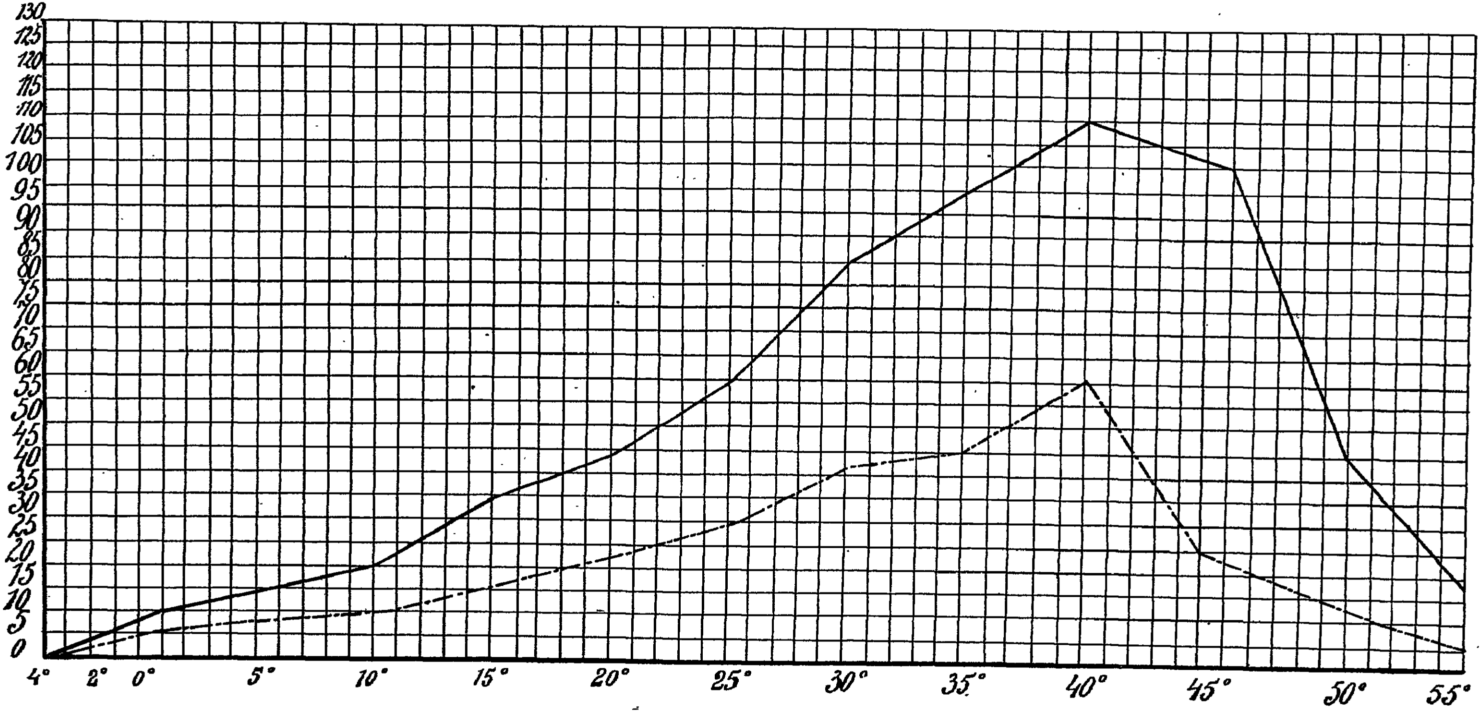


Abb. 28.

Atmungskurven der Kohlensäureabgabe pro Stunde und für 100 g bei Lupinus luteus (Samen).

——— **Ausgezogene Kurve bei normaler Atmung.** - - - - - - **Gestrichelte Kurve bei intramolekularer Atmung.**

(Bestimmungen von Amm).

sein, wenn man nicht die Reduktion der Atmungspigmente zu Leukobasen zu Hilfe nimmt und an die Mitwirkung der Katalasen denkt. Allerdings sind auch dann noch komplizierte Annahmen bezüglich der Wanderungsart und Wanderungsgeschwindigkeit zu machen, welche sich an das Vermögen der Membranen zur spezifischen Aufnahme von Ionen anschließen. Die Zelle müßte eine polare Struktur ihres Plasmas zeigen und die bioelektrischen Ströme dieselben Verhältnisse schaffen, wie sie in einem Akkumulator vorliegen. Wenn auch im einzelnen die Annahmen und Folgerungen Nathansohns viel zu viel Hypothetisches an sich haben, um ohne weiteres zur Erklärung alles Geschehens in der Zelle, wie der Autor es will, herangezogen zu werden, ist es ja wohl zweifellos, daß Potentialdifferenzen an den plasmatischen Grenzflächen und die sich hieraus ergebenden elektrischen Ströme die Hauptursache für die zellulären Energietransformationen sein werden, und es ist gewiß dankenswert, wie Nathansohn es getan hat, die sich für alle Stoffwechsel- und Bewegungsphänomene daraus ergebenden Möglichkeiten unter diesem Gesichtspunkte zu diskutieren.

So wäre denn die Atmung und die Intensität der sich dabei abspielenden Vorgänge mit der physikalischen Plasmastruktur in Beziehung gebracht, und es wäre damit eine befriedigende Erklärung für das geregelte Walten der Energie im lebenden Plasma und den überstürzten Abbau in der Autolyse des destruierten gegeben.

Bertrands[1]) Untersuchungen haben gezeigt, daß der Sauerstoff ausschließlich auf aromatische Substanzen bestimmter Zusammensetzung übertragen werden kann, meistens solche, die Hydroxyle oder Aminogruppen in Ortho- oder Para-Stellung besitzen. Hydrochinon wird zu rotem Chinon, Pyrogallol zu rotem Purpurogallin oxydiert, Laccol zu schwarzem Lack. Solche Pigmente sind in Pflanzen vielfach verbreitet, A. Hansen[2]) hält auch die Algenfarbstoffe für Atmungspigmente, Palladin[3]) das Karotin und Xanthophyll, Nadson die Farbstoffe der höheren Pilze, Fahrion[4]) die sich so leicht färbenden Gerbstoffe im allgemeinen. In den Zellen der weißen Zuckerrübe, der Kartoffel-

---

[1]) G. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **122**, 1332 (1896), Annal. d. chim. et de phys. (7) **12**, 115 (1897).

[2]) A. Hansen, Mitteil. a. d. zool. Stat. Neapel **11**, 302 (1895).

[3]) W. Palladin, Bioch. Zschr. **60**, 171 (1914), **18**, 151 (1909).

[4]) Fahrion, Zschr. f. angew. Chem. 1903, 677.

knolle, der Keimlinge von Vicia Faba ist das Chromogen als solches enthalten und färbt sich direkt durch Einwirken von Sauerstoff, bei anderen Pflanzenzellen muß erst eine Autolyse vorhergehen, welche am zweckmäßigsten durch Enzyme sich vollziehen gelassen wird. Molisch[1]) hat Autolyse im Chloroformdampf zuerst für den Nachweis von Indigo in Indigopflanzen nachgewiesen, hat gezeigt, daß sich in Chloroformautolyse durch Oxydation des Aloins in den Blättern von Aloë soccotrina und auch in jenen von Schenckia Blumenaviana ein schön roter Farbstoff herausbildet. Bei der Mehrzahl der Chromogene bilden die schönen roten und blauen Färbungen nur Zwischenstufen, die bald in schwarzbraune Pigmente übergehen. Die Anthocyane des Zellsaftes stehen ebenfalls in Beziehung zum Atmungsprozeß, sie können jedoch nicht als direkte Oxydationsprodukte der Atmungschromogene angesehen werden, sondern es ist, wie bereits erwähnt, mit ihrer Formierung ein irreversibles Nebengeleise des ganzen Vorganges betreten; dagegen bilden die echten Atmungspigmente das Resultat einer einfachen Oxydation der Chromogene. Man ersieht aber aus dem Gesagten, wie sehr die Kombination zu chromogenen Gruppen in der Pflanzenzelle verbreitet ist.

Die Energie der Atmung wird durch zweibasische Phosphate in Konzentrationen erhöht, die mit 0,1 % KNO_3 isosmotisch sind, dagegen setzen sauer reagierende Substanzen wie Kasein die postmortale Kohlensäureproduktion herab, auch verschiedene Kolloide wie Kaolin, Thonerde, Stärke, Enzyme üben einen hemmenden Einfluß aus, während Basen eine Steigerung herbeiführen, indessen handelt es sich hier kaum um eine Stimulation, sondern um einen Schutz der Atmungsenzyme, besonders der Katalase, vor Vernichtung. Der Einfluß der Salze auf die Atmung ist deshalb ein so verwickelter, weil die Atmung eine Kette von chemischen Reaktionen darstellt, die teils an Zellbestandteile wie Plasma und Wand geknüpft, teils enzymatischer Natur, teils rein chemische Vorgänge anorganischer Katalysatoren sind[2]). Wir können deswegen eine plasmatische Atmung unterscheiden, welche den ganzen Komplex von Erscheinungen darstellt, ferner eine enzymatische Atmung, die auch nach Aufhören der Plasmatätigkeit,

---

[1]) H. Molisch, Milchsaft und Schleimsaft bei Pflanzen, Jena 1901; Ber. d. d. bot. Ges. 21, 149 (1901).

[2]) M. Moldenhauer-Brooks, The Journ. of gen. Physiol. 11 5 (1919) fand auch hier den bekannten Antagonismus ein- und zweiwertiger Ionen wirksam.

die man z. B. durch Palladins Methode des Erfrierens unterbinden kann, sich fortsetzt, und schließlich eine anorganisch-katalytische Atmung (tote Oxydation) nach Zerstörung der Enzyme. Daß der „innere“, plasmatische Faktor, die Oberflächendispersion, eine überwiegende Rolle spielt, wurde schon früher ausgeführt

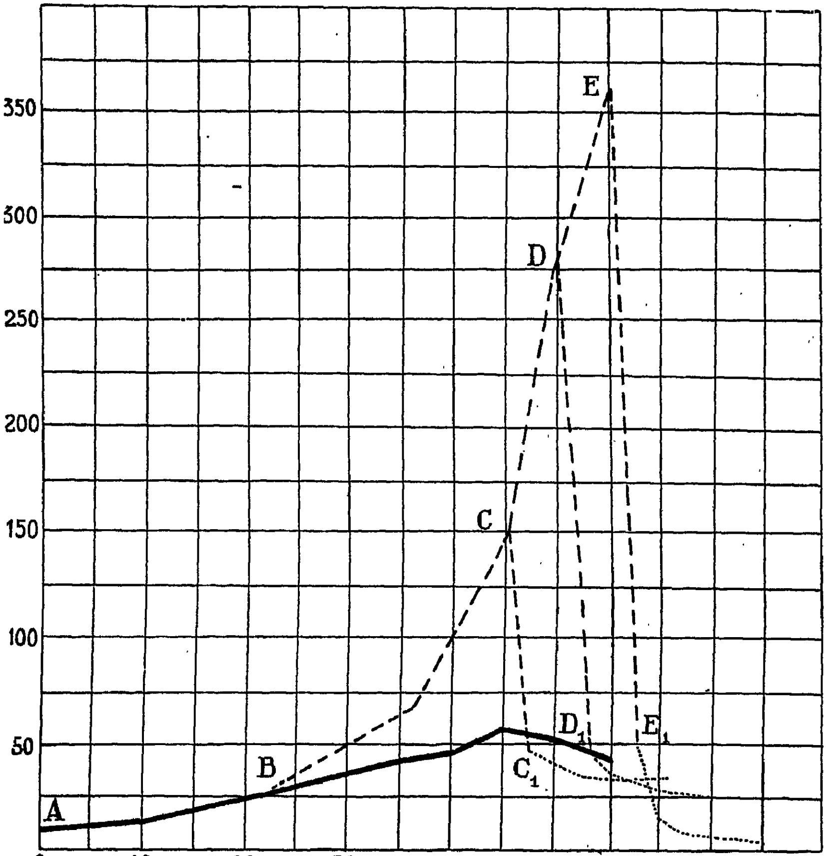


Abb. 29. Atmungskurven, Abhängigkeit von der Temperatur (nach Kuyper).
A B C D E = theoretischer Verlauf; A B C_1 D_1 = wirklicher Verlauf.
Die gestrichelten Linien bei C_1, D_1, E_1 = Abfall der Atmung bei andauernder Einwirkung einer Temperatur von 42°, 48°, 53°.

und wird besonders durch die Temperaturkurve der Atmung (Abb. 29) illustriert, welche zwischen 0—25° ganz analog wie andere chemische Prozesse verläuft, von da ab jedoch bei länger dauernder Einwirkung von Temperaturen wie 42°, 48°, 53° weit von dem theoretischen Aufstieg abweichend, vielmehr offenbar

infolge Destruktion der atmenden und verdichtenden Oberflächen, abfällt. Es ist schon eine ältere Erfahrung, daß die Kohlensäureassimilation sich nur im unversehrten Chromatophor abspielt und bei dessen Destruktion stille steht. Daß ähnliches auch bei der Atmung statthaben wird, ist eigentlich ebenso selbstverständlich, nur daß es sich hier nicht um so distinkt geformte Oberflächen handelt wie dort, wo diese durch den pigmentgetränkten Chromatophor dargestellt sind. Es ist daher verständlich, wenn die von Miß Matthaei dargestellten Kurven über die Abhängigkeit der Assimilation von der Temperatur sehr große Ähnlichkeit mit der Atmungstemperatur-Kurve zeigen. Übrigens scheint bei der Pflanzenzelle dieser innere Faktor noch mehr in den Vordergrund zu treten als bei der Tierzelle, wenigstens wissen wir, daß jede äußere Verletzung schon die Atmung beeinträchtigt, während die toten und zerkleinerten Gewebe des Hundes in aseptischer Autolyse nach Battelli und Stern eine wesentlich höhere Sauerstoffresorptionsfähigkeit zeigen als die lebenden, die Atmung scheint hier durch die Zwischenwirkung eines löslichen Bestandteiles der Gewebe mit irgendeinem unlöslichen Bestandteil des Zellgerüstes zustande zu kommen.

Die Salze können die Atmungsenzyme aktivieren oder ihre Wirkung paralysieren oder auch indirekt dieselben beeinflussen, indem sie andere Enzyme wie Amylasen, Proteasen usw. in Mitleidenschaft ziehen und dadurch das Zellmilieu verändern. Die Zerstörung der anatomischen und zellulären Struktur behindert schon teilweise die Aktivität der Atmung (während die oxybiotischen Vorgänge der Tierzelle dadurch stimuliert werden). Palladin hat ferner gezeigt, daß Gifte die Atmungsenergie lebender Objekte stimulieren, auf die erfrorenen aber keinen Einfluß üben. Den Überschuß an ausgeschiedener Kohlensäure nennt der Forscher „Reizkohlensäure“. L. Iwanoff hat gefunden, daß Phosphate die Atmung lebender und getöteter Zellen besonders stark stimulieren, das gilt aber nur für die neutral oder alkalisch reagierenden Phosphate, während saure Phosphate die Kohlensäureausscheidung schwächen. Die Phosphate üben nicht nur auf die Zymase, also analog der Gärung, auf die Primärstadien der Atmung eine Stimulation aus, sondern auch auf die oxydierenden Faktoren. Auch die durch Zymin vergorenen Zuckerlösungen stimulieren die Kohlensäureproduktion, ebenso die aus Zymin und Dauerhefe bereiteten Extrakte. Das Abtöten der pflanzlichen Objekte vermindert in

den meisten Fällen die Oxydationsprozesse derselben, während die anaëroben Atmungsvorgänge weniger geschädigt werden, indem nach dem Abtöten der Pflanzen die Arbeit der anaëroben Enzyme in den Vordergrund tritt[1]). Einen ganz eigenartigen Typus der Pflanzenatmung hat Kostytschew in der anaëroben Atmung von Champignon entdeckt: hier findet eine Vergärung von Mannit in Kohlensäure, Wasserstoff und Äthylalkohol statt; es ist ein Prozeß, der mit der Alkoholgärung nichts zu tun hat. Die physiologische Oxydation des Betriebsmaterials wird je nach der Natur der zu oxydierenden Stoffe auf verschiedene Art bewirkt.

Durch die Arbeiten verschiedener Forscher sind wir darüber orientiert, daß die Eiweißkörper in der lebenden Pflanzenzelle ebenfalls fortwährend umgesetzt werden, eines der wichtigsten, häufigsten Zerfallsprodukte ist Asparagin, daneben Glutamin, vorausgesetzt, daß die Spaltung bei Zutritt von Sauerstoff stattfindet, während bei Abwesenheit von Sauerstoff Leucin und Tyrosin in den Vordergrund treten, genau so wie wenn eine Säurehydrolyse von Eiweiß vorgenommen wird. Das Asparagin ist also kein primäres, sondern aus den primären Produkten oder gar aus dem Endprodukte Ammoniak durch Synthese unter Sauerstoffaufnahme entstehendes Produkt. In abgetöteten Pflanzen verläuft nur das anaërobe Stadium der Atmung und Eiweißzerlegung normal, die Oxydationsprozesse aber nehmen abnormalen Verlauf. Ebenso wie die Hefe infolge Mangels an Peroxydase doch Alkohol bildet, auch wenn sie Sauerstoff zur Verfügung hat, so kann die Zelle der höheren Pflanze den Sauerstoff nicht ordnungsgemäß verwerten, wenn der komplizierte Apparat zu seiner Verwertung zerstört ist; der Sauerstoff wird dann überhaupt nur aufgenommen, wenn große Vorräte von Atmungschromogen vorhanden sind, oder er wirkt abnorm und schädlich, nach dem Abtöten tritt überhaupt erst die chemische Individualisierung der verschiedenen Pflanzenzellen zutage, erst nach dem Abtöten zeigt sich ein schroffer Unterschied in den chemischen Prozessen der Atmung bei Erbsensamen und etiolierten Blättern von Vicia Faba. Ebenso wird auch die Eiweißautolyse in abgetöteten, an Atmungschromogen reichen Pflanzen durch Sauerstoff aufgehalten. Der Zutritt von Sauerstoff be-

[1]) W. Zaleski und A. Reinhard, Bioch. Zschr. **23** (1909), **27** (1910), **35** (1911), W. Zaleski und E. Marx, Bioch. Zschr. **43** (1912), W. Zaleski, Bioch. Zschr. **31** (1911), S. Kostytschew und H. Scheloumow, Jahrb. f. wiss. Bot. **50** (1911), W. Zaleski, Ber. d. d. bot. Ges. **31** (1913).

günstigt die Desamidierungen, die demnach als Oxydationsprozesse anzusehen sind, der Stickstoff wird dabei als Ammoniak frei, daneben werden Ketosäuren und Kohlensäure gebildet, doch kann bei der Vergärung des Leucins durch Hefe kein Ammoniak nachgewiesen werden, weil dieser wieder zu Eiweißstoffen synthetisiert wird; wenn man gärenden Maischen Ammonsalze bietet, hört die Fuselölbildung auf, die ja aus einem Abbau von Aminosäuren hervorgeht. Die Synthesen vollziehen sich schon während der Eiweißautolyse. Da beim Abbau von Eiweiß auch Ketosäuren, Aldehyde, Ketone, Alkohole, also stickstofffreie Substanzen entstehen, ist es unmöglich, die Prozesse der Atmung und Gärung als Verwandlungen von stickstofffreiem Material, also Kohlehydraten und Fetten dem Eiweißabbau gegenüberzustellen, vielmehr hängen beide Gruppen von Vorgängen innig zusammen, beide liefern das Material für Synthese und für Energiegewinn. Die schädliche Wirkung des Sauerstoffs auf die Eiweißzerlegung rührt von dessen schädlichen Wirkung auf die anaërob wirkenden proteolytischen Enzyme her, die in der lebenden Zelle vor den sie schädigenden Oxydationswirkungen geschützt sind, nicht aber im Autolysengemisch. Ein starkes Gift für die Proteolysen ist daher Wasserstoffsuperoxyd, soweit es nicht durch Katalasewirkung unschädlich gemacht wird. Die Diphenole, ferner Methylenblau und selensaures Natron halten die Proteolyse auf, Salpeter und Zitronensäure stimulieren in einzelnen Fällen[1]. Zaleski[2]) hat gezeigt, daß der Eiweißaufbau während der Keimung von Allium Cepa-Zwiebeln im Dunkeln und nach Verwundung nur auf Kosten von Monoaminosäuren erfolgt, während die bei der Keimung sich anhäufenden Säureamide wie Asparagin nicht direkt am Eiweißaufbau beteiligt sind, sie stellen vielmehr eine Art Reservematerial der Eiweißbildung dar, für welche sie ebenso wie das Ammoniak aufgespeichert werden, das Ammoniak seinerseits erweist sich als Ausgangsmaterial zur Bildung organischer Stickstoffverbindungen. Während des Eiweißaufbaues der Zwiebeln lagern sich die fertigen Monoaminosäuren an die schon vorhandenen Eiweißstoffe an, so daß sich in diesem Stadium der Eiweißbildung gewissermaßen nur ein Wachstum des Eiweißmoleküls vollzieht. Die Rolle der Lipoide

---

[1]) S. Kostytschew, Zschr. f. physiol. Chem. **65** (1910). W. Palladin, Biochem. Zschr. **39**, **42**, **44** (1912).

[2]) W. Zaleski u. W. Shatkin, Bioch. Zschr. **55** (1913), W. Zaleski und W. Schataloff, ebendas.

bei der Atmung dokumentiert sich darin, daß die Atmungsintensität mit dem Vorhandensein von Lipoiden zunimmt und fällt, wie Palladin gezeigt hat, der in den Lipoiden die Kittsubstanz der Plasmabestandteile anspricht.

Wir haben gesehen, daß die Pflanzenzelle die hochmolekularen Stoffe, die sie aufgebaut hat, Kohlehydrate, Fette, Eiweißstoffe in den verschiedensten Stufen abzubauen vermag, sei es bis zu den Endprodukten Kohlendioxyd, Wasser, Ammoniak, sei es zu Zwischenprodukten, den verschiedensten organischen Säuren, Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, die ihrerseits wieder je nach dem spezifischen Zellmechanismus als Resultat mannigfacher Umsetzungen in Endprodukten des betreffenden Stoffwechsels sich darstellen oder als Zwischenprodukte für die weiteren Abbau- und Aufbauvorgänge dienen. Wenn die Alkoholbildung der Hefe auf das geringe Oxydationsvermögen dieser Zelle zurückgeführt werden kann, so ist die Bildung von kohleartigen Substanzen als Endprodukt eines solchen reduktiven Stoffwechsels von höchstem Interesse. Hanausek fand, wie bereits erwähnt, in der Fruchtwand zahlreicher Kompositen eine schwarze oder braune Substanz eingelagert, die wie Kohle aussah und sich gegen auflösende oder zerstörende Agentien ungemein widerstandsfähig zeigte. Die Masse (Phytomelane) zeigt eigentümliche Formen, die für die betreffende Kompositengattung charakteristisch sind, es sind geradezu organoide Bildungen, die aber allerdings nicht der Substanz nach organoid sind wie die Stärkeformen, sondern etwa wie Petrefakten entstehen, indem die kohleähnliche Substanz sich dem betreffenden Pflanzenteil derart anschmiegt, daß sie seine Form beibehält und als sein getreuer Abdruck erscheint. Immerhin tritt die Masse nie in flüssiger oder halbweicher Gestalt auf wie der Abdruck des angelagerten Gewebes anzunehmen verleiten könnte, sondern als zarte braune Haut, sie entsteht aus der Mittellamelle und wandelt sich schrittweise in Kohle um. Dieser Prozeß, der die Mittellamelle in einen kohlenstoffreichen, chemisch höchst widerstandsfähigen Körper umwandelt, ist ein während des ganzen Wachstums der Frucht bis zur Reife andauernder Vorgang. Solange die Frucht sich im Reifungszustand befindet, müssen die Laboratorien der Zelle, Zellinhalt und Zellwand fortwährend Material erzeugen, die Zellen müssen wachsen, die Zellwände dicker werden. Sobald die ursprüngliche Mittellamelle umgewandelt ist, wird eine neue erzeugt werden müssen; vielleicht ist deren Substanz schon an und für sich

leichter zu Umwandlungen geneigt, kurz, auch diese verfällt wieder der Umwandlung und zwar in Form von Ringelchen, Knäueln, verzweigten Ästen usw. Dieter Vorgang vollzieht sich unzählige Male bis zur Fruchtreife. Dazu ist aber erklärlicherweise ein großer Aufwand von Baumaterial erforderlich, und die Masse wird demnach nur dort entstehen können, wo größere Mengen organischer Baustoffe zur Verfügung stehen, wie das in den mechanischen Elementen der Fall ist, an die die Phytomelane in ihrer Entstehung gebunden sind. Die Phytomelane dürften aus der Zellulose durch allmählichen Wasseraustritt entstanden sein, sie sind sozusagen noch kohlenartiger als die Kohle selbst, die bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch Derivate ergibt, die den Phytomelanen nahestehen: die Phytomelane stellen also die höchstmögliche Abbauform der Stammsubstanz, etwa Zellulose, aus der sie entstanden sind, vor. Die Phytomelane besitzen die Eigenschaft, beim Erwärmen unter plötzlicher Entflammung sich zu zersetzen, ganz ähnlich wie das beim Oxydationsprodukt des Kohlenstoffs, der Graphitsäure, der Fall ist; ferner gehen sie unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Kohlenwasserstoffe über, die Charakter und Eigenschaften des Petroleums zeigen.

4. Die Reizbeantwortung

Analyse der Reizreaktionen. Die Beeinflussung des Plasmas einer lebenden Zelle durch stoffliche oder energetische Einwirkungen muß immer in einer Verschiebung seiner Konstituenten, nämlich des Dispersionsmittels und der zahlreichen dispersen Phasen, also in einer Strukturänderung, bestehen. Natürlich wird für die qualitative und quantitative Art der Reizbeantwortung der physikalisch-chemische Zustand des Plasmas ebenso in Betracht kommen, wie die physikalisch-chemischen Qualitäten der Reizursache, so daß Schlüsse, die aus dem Massenversuche gewonnen worden sind — eine Arbeitsweise, die ja bei pflanzenphysiologischen Versuchen unerläßlich ist — den Fehler der individuellen Reaktion nicht nur nicht ausschalten, sondern eher aus noch vermehrten Fehlerquellen hervorgehen, zumal selbstverständlich immer mehrere Reize gleichzeitig einwirken, und die Interferenz derselben mit verschiedenen Kolloidzuständen im Plasma der Versuchsobjekte reagiert.

Der gegensätzliche Standpunkt, den in der Philosophie Mechanisten und Vitalisten behaupten, findet sein Analogon in der

Reizphysiologie. Für die allgemeine Definition der Reizerscheinungen ist in der Pflanzenphysiologie bisher die Analyse von W. Pfeffer[1]) maßgebend gewesen, der die Reizerscheinungen als Auslösungsvorgänge auffaßt und dieses allgemeine Moment durch eine Reihe von Vergleichen zu veranschaulichen sucht (Explosion einer Pulvermasse durch den Funken, die Dampfmaschine, von welcher die Sperrvorrichtung entfernt wurde), während Hering[2]) seine Definition der Reizerscheinungen ausschließlich auf dieses Moment eines vollständigen Fehlens der Proportionalität gründet. Nun ist gewiß eine minimale Arbeit notwendig, um die Zündschnur anzuzünden und damit eine große Pulvermasse unter Freisetzung ungeheurer Energiemengen zur Explosion zu bringen, oder um die latenten Kräfte einer Dampfmaschine durch Öffnen des Ventils in Tätigkeit zu setzen, aber gerade die Tatsache, daß eine bestimmte Energiemenge notwendig ist, um eine eben merkliche Reaktion bei sonst günstigen Bedingungen hervorzurufen, zeigt ganz deutlich, daß eben nicht jede minimale Energiemenge genügt, um eine Reizerscheinung auszulösen bezw. eine sichtbare Reaktion hervorzurufen. Vielmehr wird zu betonen sein, daß sicherlich die Energiemengen, die zur Erzielung einer merkbaren geotropischen, heliotropischen oder sonst einer Reizreaktion notwendig sind, im Vergleich mit den Energiemengen, die bei nichtlebenden, leicht beweglichen Systemen eine Störung hervorrufen, sehr beträchtlich sein werden. Es ist also gerade dieses Moment der Disproportionalität von Reiz und Erscheinung für eine Definition der Reizerscheinungen nicht geeignet, umso weniger, als ein mechanisches System, z. B. eine Maschine, der die Sperrvorrichtung genommen wurde, nach den Trägheitsgesetzen andauernd in einer bestimmten Richtung laufen oder in einer bestimmten Richtung Arbeit verrichten wird, während die Reizerscheinung nicht durch die Widerstände des Mittels zum Stillstande kommt, sondern nach anderer Richtung gesteuert wird. Der Begriff der Auslösung kann also höchstens auf die erste Phase der Reizerscheinungen angewendet werden, man hat sich aber vielfach mit ihm begnügt, wo die quantitativen Verhältnisse ungenügend bestimmt wurden und eine Analyse unterblieb[3]). Die Rolle des Lebendigen aber

[1]) W. Pfeffer, Die Reizbarkeit der Pflanzen, Verh. d. Naturf. u. Ärzte 1893.

[2]) J. Hering, Zur Lehre von den Beziehungen zwischen Leib und Seele, I. Mitt. Über Fechners physiologisches Gesetz, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 72, 1875.

[3]) A. Blaauw, Licht u. Wachstum III, 177, Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool Nr. 1, 97 (1918).

wird vollkommen bei Verworns [1]) Definition der Reizerscheinungen vernachlässigt, der sie mit Vorgängen in anorganischen Systemen gleichsetzt und den Begriff der Reizerscheinung auch auf das Verhalten explosiver Körper anwenden will. Im Gegensatz dazu stehen jene Forscher, welche sich „die Beschaffenheit der Pflanzenzelle viel zu psychisch vorstellen und auf die einzelne Zelle Vorstellungen und Begriffe aus der menschlichen Sinnesphysiologie übertragen, welche da nur auf das recht komplizierte System des Gehirns mit Sinnesorganen und Nerven als Gesamtheit angewendet werden darf, nicht aber auf die kleine Teilarbeit einer einzelnen Zelle“ (Blaauw a. a. O.). Selbstverständlich ist die einzelne Zelle die einfache Grundlage höherer Systeme, aber die Übertragung von hier gewonnenen Begriffen auf die einzelnen Bauelemente muß aus der Erwägung heraus abgelehnt werden, daß ja die Vereinigung der Zellelemente zum höheren Gebilde keine einfache, sondern eine höchst differenzierte ist. Deshalb ist es auch sehr gewagt, aus der Gültigkeit des Weber-Fechnerschen Gesetzes für alle Reizerscheinungen, für die man es bisher geprüft hat [2]), einen Analogieschluß [3]) mit der menschlichen Sinnesphysiologie zu ziehen, aus der dieses Gesetz bei der Analyse der Empfindungen gewonnen wurde. Daran schließt sich die Definition des Reizbegriffes unter dem Gesichtspunkte der „Reizverwertung“, der natürlich abgelehnt werden muß, denn die Naturforschung muß um so mehr bestrebt sein, wertfreie Erklärungen und Deutungen in Analogie mit jenen physikalisch-chemischer Vorgänge heranzuziehen, als der Begriff „Wert“, „Nutzen“, „Schaden“ usw., aus rein menschlichen Gedankengängen gewonnen, niemals objektiv sein kann [4]).

Da alle Reizvorgänge sich im Plasma als dem Orte abspielen, wo alle stofflichen und energetischen Einflüsse verarbeitet werden, wo vor allem aus den stofflichen Reaktionen die Energiebilanz resultiert, als deren sichtbares Ergebnis Bewegungen resp. Wachstumsvorgänge hervorgehen, ist es natürlich, daß alle stofflichen Verschiebungen, also alle Reizeinflüsse sich in Beeinflussungen von Bewegungen und Wachstumsvorgängen äußern werden (andere Energieäußerungen wie Licht und dergl. sollen hier nicht diskutiert werden). Es kann daher nicht wundernehmen, daß alle

---

[1]) M. Verworn, Erregung und Lähmung, Jena 1914.

[2]) T. Klimowicz, Bull. de l'Acad. des sc. de Cracovie 1913, 465.

[3]) M. Möbius, Biol. Centralbl. **12**, 41 (1895).

[4]) J. Buder, Jahrb. f. wiss. Bot. **58**, 204 (1918).

Reizerscheinungen in engstem Zusammenhang mit Ernährungsvorgängen stehen[1]), und demnach auch das Gesetz des Minimums auf sie Anwendung findet. Die Reizeinflüsse können daher, mögen sie nun direkt durch Stoffe oder indirekt durch Energieformen hervorgerufen werden, nur stofflicher Natur sein, und zwar werden wir immer wieder auf Veränderungen an Oberflächen mit allen ihren Folgeerscheinungen geführt. Die nächstliegende Annahme ist die einer Verschiebung in der Wasserverteilung der kolloiden Phasen des Plasmas; wir finden Anzeichen dafür in den schon betonten Aggregationen von Plasmateilchen auf Reize hin, wie sie Ch. Darwin, L. Huie, Correns u. a. gesehen, Benecke[2]) als „Lichtplasmolyse" beschrieben hat, wir finden die Diskussion dieser Tatsache schon bei J. Wiesner[3]) dann bei E. Pringsheim[4]), Kniep[5]), Ch. Bose[6]). Aber nun bricht unsere Einsicht in die Kette der Reizreaktionen ab, als deren Resultat Bewegung und Wachstumsänderung auftritt; wir werden wieder an die primitiven chemisch-physikalischen Vorgänge zu denken haben, die mit dem Wasser in Verbindung stehen und die in gekoppelten Oxydations-Reduktionserscheinungen sich äußern. Wir begegnen in der Stoffwechselphysiologie so häufig Hemmung der Oxydationsvorgänge, anderweitige („abnormale") Verwendung von Wasserstoffakzeptoren, Beeinflussung der Oxydationstätigkeit durch oberflächenaktive oder mit Metallkatalysatoren reagierende Substanzen; in seiner gedankenreichen Arbeit weist E. Pringsheim[7]) im Anschlusse an W. Loeb und Wo. Ostwald auf die Ubiquität der „heliotropischen" Stoffe hin, d. h. der durch Licht beeinflußbaren Oxydasen, damit wäre also eine Theorie der Reizerscheinungen im Anschlusse an Verworns Theorie der Narkose als der Oxydationshemmung angebahnt. Nun wird das energetische Material durch Desamidierung aus Komplexen mit Aminogruppen gebildet, wobei das Wasser interveniert, es wird also die Festlegung solcher Komplexe oder ihrer Abbauzwischenstufen ebenso möglich sein wie etwa der Milchsäure

---

[1]) A. Rippel, Zschr. f. angew. Bot. **2**, 308 (1920), B. Baule, Landw. Jahrb. **51**, 363 (1918), **54**, 493 (1920).

[2]) W. Benecke, Jahrb. f. wiss. Bot. **35**, 555 (1900).

[3]) J. Wiesner, Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **39** (1878) u. **43** (1882).

[4]) E. Pringsheim, Studien zur heliotropischen Stimmung und Präsentationszeit, Halle 1909.

[5]) Kniep, Zschr. f. Bot. **7**, 786 (1915).

[6]) Ch. Bose u. Guruprasama, Proc. Roy. Soc. London Ser. B **90**, 364 (1919).

[7]) E. Pringsheim, Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl. II, 452 (1909).

im arbeitenden Muskel[1]). In der neueren Zeit finden wir im Anschlusse an die Erfahrungen am Tierkörper auch für die Pflanzenzelle vielfach die Inanspruchnahme von Hormonen, wie sie schon Sachs in seinen „blütenbildenden“ Stoffen angenommen hat. Soviel Ansprechendes die Annahme von Hormonen, also minimaler Stoffteilchen für quantitativ bedeutende Reaktionsabläufe gerade mit Rücksicht auf die „Auslösungs“anschauungen bei Reizvorgängen hat, dürfen wir nns doch nicht verhehlen, daß wir selbst nach eventueller Isolierung solcher Hormone vielleicht in der Beherrschung, aber keineswgs in der Erklärung der Reizvorgänge viel weiter gekommen sein werden, so wenig etwa wie die Aufdeckung der Enzymtätigkeit uns tiefer in die physikalisch-chemische Mechanik der Plasmawirksamkeit geführt hat.

Wenn wir vorhin als erste Folge des Reizes eine Strukturveränderung des Plasmas in Anspruch genommen haben, so sind damit reversible Strukturveränderungen gemeint; gerade das ist ja ein Charakteristikum der Reizreaktion, daß die Struktur der Zelle nicht dauernd alteriert werde, in welch letzterem Falle vielmehr Ermüdung, Starre, Tod die Reizreaktion ablösen müßte. Dieser Punkt in der Hervorhebung der wesentlichen Merkmale der Reizerscheinungen scheint namentlich dann von Bedeutung, wenn man die Reizreaktion in der Nähe des Maximums betrachtet oder wenn eine kontinuierliche Inanspruchnahme bezw. eine plötzliche Einwirkung eines an sich nicht supramaximalen Reizes tatsächlich eine solche Strukturschädigung bewirkt. Daß auch die Zeit dabei eine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß Pflanzen, die durch längere Dauer der Starre ausgesetzt waren, ihre Reizbarkeit überhaupt nicht mehr oder erst nach längerer Zeit wieder erlangen. Das alles steht eben im Zusammenhang mit der physikalischen Änderung der kolloiden Plasmakonstituenten auf Reize hin, Änderungen, bei denen die Extreme Sol- und Gelzustand durch eine ganze Kette mehr oder weniger restlos ineinander überführbarer Zwischenstufen verbunden sind. Die Stimmungserscheinungen stehen damit im Zusammenhang, daß eine restitutio in integrum überhaupt nicht mehr erfolgt, also die Plasmakolloide jeder Reizung ihre Vorgeschichte entgegenbringen, andererseits mit ihrem Bestreben, Strukturänderungen wieder auszugleichen, was einesteils physikalisch (Oberflächenaktivität), andernteils chemisch (Neuproduktion

[1]) Siehe auch S. 19, 92, 93 und 293.

von Plasmastoffen) geschehen kann. Das ist in letzter Linie auch der Grund, weshalb Reizreaktionen überhaupt nur möglich sind, wenn eine Reihe von allseitig mitwirkenden Faktoren wie Wärme, Feuchtigkeit, Sauerstoff usw. gegeben sind, etwa so wie beim Vergleich mit der Maschine das Schmiermittel der Achsenlager, die Ölung der einzelnen Zahnräder und die Brauchbarkeit des Materials für die spezifische Betätigung der Maschine als mitwirkende Faktoren ihre Betätigung bedingen. Alle diese Faktoren ermöglichen in der Zelle das harmonische Ineinandergreifen der plasmatischen Vorgänge, die normale Erzeugung von Stoff und Energie. Aber jede Intensitätsdifferenz, jede einseitige Einwirkung (hier ist nicht an die Richtung, z. B. des Lichtstrahles gedacht) wird die normale Reaktion verändern und als Reiz wirken, der sich in lokomotorischen Bewegungen bezw. in einem Einflusse auf die Wachstumsfaktoren geltend machen wird, wodurch dann sekundär in einer Beschleunigung oder Verzögerung des Wachstums bestimmter Flanken Reizkrümmungen sich ergeben werden. Aus dem Gesagten folgt schon ohne weiteres, daß bei den fortwährenden Veränderungen des inneren und äußeren Milieus eine solche allseitige Beeinflussung normalerweise gar nicht statthaben, daß es vielmehr immer zu einem Überwiegen des einen oder anderen Faktors kommen wird, mit anderen Worten, daß alle Zellen stets unter dem Einflusse von Reizen stehen. Daß dann bei vielzelligen Gebilden die reizaufnehmenden Zellen (ohne daß dabei an bestimmte Sinneszellen gedacht werden müßte) unter dem Einflusse der Reize Veränderungen aufweisen, sei es physikalische oder stoffliche, die sich dann (durch Diffusion oder nach Art der Ehrlichschen „Seitenketten" oder wie beim Kristallimpfen einer übersättigten Lösung) den anderen Zellen mitteilen, ist eine durchaus erwägbare Möglichkeit.

Natürlich können dann Auslösungen rein mechanisch vorhandener Spannungen in effektiv toten Gebilden wie das Ausschnellen der Samen in den mechanisch tordierten Hüllen verschiedener Leguminosen usw., bei denen ja auch das Moment der Reizauslösung, die Disproportionalität zwischen Anlaß und geleisteter Arbeit in Frage kommt, nicht zu den Reizerscheinungen gezählt werden.

Wir müssen eben bei den Reizprozessen zwischen jenen Faktoren unterscheiden, die zur Aufrechterhaltung des Lebensgetriebes dienen, die also Bedingung für das Leben sind wie

ein bestimmter Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehalt, eine bestimmte Wärme und Lichtmenge, eine bestimmte Organisation und Struktur, Bedingungen, die alle innerhalb gewisser Grenzen variabel sind, andererseits den Reizwirkungen, die den Körper von außen treffen oder die von innen her auf Grund der bestimmten Organisation den lebendigen Organismus irgendwie verändern können, wobei aber die Organisation vollständig erhalten bleiben muß. Die Reizwirkung kann überhaupt nur zur Geltung kommen, wenn alle jene Bedingungen erfüllt sind, der optimale Reizerfolg ist gebunden an das optimale Auftreten der Bedingungen, unter denen ein Organismus gedeihen kann. Die Reize, energetische und stoffliche, interferieren miteinander, das normale Lebensgetriebe ist ja überhaupt ein differenziertes Gebilde der einzelnen Reizwirkungen, und die große Bedeutung der Bedingungen beruht im wesentlichen darauf, daß sie die Interferenzwirkungen der echten Reize modifizieren und regeln. Die Reizwirkungen, die den Organismus treffen, hinterlassen auf jeden Fall eine Spur, und sei diese auch noch so gering. Wie aus den Untersuchungen über Summationswirkung einzelner unterschwelliger und Schwellenreize hervorgeht, kann dieser Eindruck sich schon zu einer Zeit bemerkbar machen, wo von irgend einer wahrnehmbaren Änderung noch keine Rede sein kann, nämlich in dem Effekt, den jeder folgende Reizanlaß hervorbringt. Der Reizanlaß, welcher, die Zelle von außen treffend, die gerichtete Wachstumsreaktion oder Bewegung veranlaßt, verursacht aber außerdem eine Gegenreaktion, wodurch der Reizungseffekt abgeschwächt und schließlich aufgehoben wird, es stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, wodurch die frühere Bewegung sistiert, indem die zugeführte Energie nur dazu verwendet wird, um dieses Gleichgewicht aufrecht zu erhalten. Der Reizanlaß verschwindet also nicht im Plasma, es ist durch „Adaptation“ nicht ein neues Gleichgewicht im statischen Sinne entstanden, sondern der Reiz wirkt weiter, freilich verschoben durch geänderte Bedingungsfaktoren und durch das geänderte Wachstum. Daß durch den Reiz gerade jene Faktoren alteriert werden müssen, die den Aufbau der Zellwand besorgen, hat Blaauw für den Phototropismus der einzelnen Zelle von Phycomyces dargetan und gezeigt, daß bei Verdunkelung der Wachstumszone am Sporangienträger dieses Pilzes eine Belichtung des ganzen übrigen Teiles mit einer Lichtmenge nicht den geringsten Einfluß auf den Zuwachs ausübt, welche sonst die höchste Wachstumssteigerung hervorruft.

Wir hätten also, wenn wir den Organismus mit einer Maschine vergleichen, eine solche zu denken, die sich selbständig ändert, die sich in ihrem Bau auf die anströmenden Energiearten oder Stoffmengen einstellt, die willkürlich ihre Dimensionen und ihren Stand ändert. Was wir in unseren physiologischen Untersuchungen als Präsentations- und Reaktionszeit messen, sind willkürliche Momente, etwa so, als wenn wir die Leistung einer Dampfmaschine nach der Zahl der Umdrehungen beurteilen wollten: diese Umdrehungszahl wird nämlich auch bei weitaus gesteigerter Dampfzufuhr völlig unverändert bleiben können, wenn das Drosselventil diese Zufuhr regelt oder wenn die Maschine ihre Dimensionen ändern könnte. Das Drosselventil in der lebenden Substanz aber ist die Selbststeuerung im Stoff- und Energieaustausch des Organismus, das automatische Einsetzen von Gegenreaktionen, die fortwährende Veränderung des Systems durch Neuproduktion von Stoffen mit denselben physikalischen Eigenschaften, die also denselben Zustand wie früher herzustellen streben. So ist denn alles Geschehen im Organismus auf die Grundgesetze der Chemie und Physik, auf die Gleichgewichtssätze, zurückzuführen, den ersten und zweiten Hauptsatz der Wärmelehre und das Massenwirkungsgesetz. Da alle übrigen Gesetzmäßigkeiten, die wir im Naturgeschehen finden, Abstraktionen dieser Grundgesetze sind, werden wir auch diese wie das Weber-Fechnersche oder van't Hoffsche Gesetz im organischen Geschehen in Geltung finden, aber ihr Wirkungsrayon wird fallweise sehr verschieden ausgedehnt sein. Die Besonderheit der zellulären Reaktionssysteme bringt es auch mit sich, daß wir immer nur Teilgeschehen, niemals ganze Reaktionsabläufe völlig unter der Geltung eines dieser Gesetze stehen sahen, deren Gültigkeit nur wie durch dichte Schleier hindurch hervorleuchtet. Es sind sicherlich nicht nur Analogien, sondern Koinzidenzen, wenn man selbst in der Mendelschen Spaltung das Massenwirkungsgesetz wirksam sieht, wie das O. Renner[1]) in seiner geistreichen Studie durchführt, aber die Durchsichtigkeit des Gesetzes muß bei der ungeheuren Komplikation des zellulären Reagierens sehr bald verdunkelt werden. Daß nicht nur die Energieintensität, sondern die Energiemenge, also der Zeitfaktor als Reaktionsfaktor in Betracht kommt, geht schon daraus hervor, daß sich die lebenden Systeme ja selbst in der Zeit ändern, aber

[1]) O. Renner, Biol. Centralbl. **40**, 268 (1920).

auch die Verteilung der Energie wird maßgebend sein. So wie bei der Maschine das Ventil regulierend auch auf das Tempo der Dampfzufuhr wirkt, dieselbe drosselt und verteilt, bezw. bei übermäßiger Dampfzufuhr überhaupt zu funktionieren aufhören kann, so auch die Selbststeuerung im Stoff- und Energiewechsel oder mit anderen Worten das Einsetzen der Gegenreaktionen, die normale Reizung, gefolgt von einer normalen Reaktion. Unter Umständen wird dann eine Reaktion ganz ausbleiben, wie wir aus den Arbeiten von Blaauw[1]) und Vogt[2]) ersehen; der Schockwirkung (Vogt a. a. O.) entspricht eben nicht eine in angemessener Zeit ausgleichende Gegenreaktion, wodurch die Reizänderung die Gefahr bietet, irreversibel zu bleiben, was Lähmung (Starre) oder Tod im Gefolge hätte, während im Gegensatz dazu die Reaktion bei gemächlicher Energie- oder Stoffzufuhr ausbleiben kann, weil dann die Geschwindigkeit des Stoff- und Kraftwechsels identisch ist mit der Geschwindigkeit des Stoff- und Kraftwechsels des eben eingestellten dynamischen Gleichgewichtes. Es ist das große Verdienst Blaauws, die Reizerscheinungen auf die allgemeinen Grundsätze des Stoff-, Kraft- und Formenwechsels zurückgeführt zu haben, indem er zeigte, daß die Reize jene plasmatischen Funktionen verändern, welche zu Wachstum und Bewegung führen, daß also auch die verschiedene Empfindlichkeit der Objekte gegen Reizung in der verschieden leichten Veränderlichkeit jener Faktoren begründet sein muß. Dadurch aber ist die Lehre von den Reizreaktionen ein Teil der Stoffwechsellehre im weiteren Sinne geworden. Jede einzelne Zelle „perzipiert" auf diese Weise den Reiz, soweit sie ihm zugänglich ist, bei vielzelligen Gebilden muß dann eine Fortpflanzung dieser Veränderung stattfinden; gerade weil ein anatomisches Reizleitungssystem hier zu fehlen scheint, ist die Annahme von diffundierenden, ad hoc und propter hoc entstandenen Reizstoffen um so notwendiger[3]); sie allerdings Hormone zu nennen, möchte ich Anstand nehmen, denn Hormone sind im Tierkörper auf ganz andere Weise, in besonderen Drüsen entstandene Substanzen von viel spezifischerer Wirksamkeit. Die Zurückführung der Reizerscheinungen auf die Vorgänge des Wachs-

---

[1]) A. Blaauw, Zschr. f. Bot. 7, 465 (1915).

[2]) E. Vogt, ebendas. 7, 208 (1915).

[3]) Über den Einfluß solcher Stoffe auf das Wachstum s. a. A. Lumière, Ann. de l'Inst. Pasteur 35, 102 (1921) und auf die Bakterienimmunität R. J. Wagner, Zentralbl. f. Bakt. II 42, 613 (1914).

tums ist deshalb von so fundamentaler Bedeutung, weil damit statt der unklaren, aus unserem eigenen Empfindungsleben hergeholten Begriffe wie „Perzeption“, „Stimmung“, „Umstimmung“, „Empfindung des Plasmas“ usw. mit chemisch-physikalischen Grundsätzen bearbeitbare Probleme gesetzt worden sind.

Interferenz. Das normale, ungemein komplizierte, reizphysiologische Verhalten des intakten Organismus setzt sich aus einer großen Reihe von Interferenzwirkungen zusammen, die zeitlich und örtlich ineinandergreifen. Jedes lebende System besitzt dazu eine ganz spezifische Reizbarkeit, denn die reizempfänglichen plasmatischen Stoffe sind ebenso spezifisch wie die Art und Schnelligkeit ihrer Neuschaffung. So wird der zeitliche Ablauf des Erregungsvorganges, jede Bewegung oder Wachstumsänderung, jede Änderung der Energiezufuhr nach Richtung, Intensität und Quantität zu Interferenzwirkungen führen, dem wesentlichsten Faktor der sog. Selbststeuerung des Stoff- und Energiewechsels, die selbst wieder identisch ist mit der Selbsterhaltung des Organismus. Wir wissen heute schon in vielen Fällen, daß sogar schon bei der einzelnen Zelle, z. B. einer Infusorienzelle, die Interferenzwirkungen gar nicht einmal die ganze Zelle betreffen müssen, sondern nur einzelne Teile derselben; besonders die thigmotaktischen, galvanotaktischen, thermotaktischen Schwimmbewegungen solcher Infusorien geben dafür ein gutes Beispiel. Wenn beispielsweise ein Paramaecium, das frei im Wasser schwimmt, an einen festen Gegenstand anstößt, so hört an der Stelle, wo das Infusor anstößt, der Wimperschlag auf, und wie festgeklebt bleibt es an der Wandstelle haften (Thigmotaxis). Leitet man jetzt einen galvanischen Strom durch, so werden alle freibeweglichen und nicht thigmotaktisch gereizten Organismen zur negativen Elektrode schwimmen, während die thigmotaktisch gereizten nur eine Wendung ihres Körpers vollziehen, welche ihre Längsrichtung senkrecht zur Stromrichtung stellt. Hier interferiert also Thigmo- und Galvanotaxis unter Schwächung oder gegenseitiger Aufhebung. Wird andererseits Paramaecium in entsprechender Versuchsanordnung bei höherer Temperatur gezogen und wieder der elektrische Strom durch die Lösung geschickt, so tritt der gleiche Fall der Orientierung ein wie früher; wird aber jetzt das ganze Versuchssystem höher erwärmt, so werden die Schwimmbewegungen immer lebhafter, und bei ca. 37° lösen sich plötzlich alle Organismen, auch die thigmotaktisch festsitzenden, los und schwimmen zur Kathode. Hier

handelt es sich also um eine Summationswirkung interferierender Reize, wobei schließlich der Wärme- und galvanotaktische Reiz überwiegt und das thigmotaktische Festsitzen vollkommen unterdrückt.

Die Reaktionsfähigkeit irgend eines Organismus ist wesentlich mitbestimmt durch sein Verhalten interferierenden Reizen gegenüber. Die fixe Lichtlage, ferner jener Vorgang, der schließlich zu einer Mittelstellung zwischen geotropischer und phototropischer Krümmung führt, die chemotaktische Anlockung der Spermatozoiden, die Vereinigung kopulierender Gameten, das alles sind nur Spezialfälle für Interferenzwirkungen. Bei den Schwimmbewegungen von Gametenschwärmern oder Infusorien muß neben dem richtenden und anziehenden Stoff oder der Energieart noch die geordnete Schwimmbewegung der Zelle selbst dazukommen. Während ein solches vitales System einem bestimmten Punkt zustrebt, hat es ja Widerstände zu überwinden, unterwegs werden neue Reizeinflüsse sich geltend machen, und die endliche Richtung oder der schließliche Reaktionsverlauf ist dann das Ergebnis einer großen Summe einzelner Interferenzwirkungen. Zu einer Gleichgewichtslage kommt es beim Zusammenwirken von Geotropismus und Heliotropismus, aber nur dann wird eine scheinbare Ruhelage erreicht, wenn eine der Energiequellen bedeutend überwiegt, entsprechend der Richtung oder Intensität dieser einen Energiequelle. Doch das ist nur scheinbar, denn zur Erhaltung dieser Gleichgewichtslage sind zahlreiche andere Faktoren maßgebend, die das Gleichgewicht mitbedingen, die es fixieren und die alle durch Wachstumsvorgänge langsam verschoben werden. Für das Studium des Zusammenwirkens von Heliotropismus und Geotropismus ist es von prinzipieller Bedeutung, sich vor Augen zu halten, daß diese beiden Energiearten ganz sicherlich verschieden wirksam sind und an verschiedenen Orten des Plastids angreifen. Das Licht löst einen photochemischen Prozeß aus, der Geotropismus beruht auf Druckwirkung und ist als solcher nicht direkt zu vergleichen mit den chemischen Prozessen, die durch das Licht ausgelöst werden. Mit Rücksicht auf diese Annahme ist die Deutung für die S-förmigen Krümmungen, wie sie Guttenberg[1]) beim Zusammenwirken von Heliotropismus und Geotropismus fand, am leichtesten zu geben. Für die Interferenzwirkung von Reizen ist es ferner wichtig, daß jede Energieart verschiedene Teilprozesse

[1]) H. v. Guttenberg, Jahrb. f. wiss. Bot. **45**, 229 (1907).

auslöst, die keineswegs das ganze System alterieren müssen; wohl aber können die dabei entstehenden Stoffwechselprodukte lediglich nach dem Massenwirkungsgesetz so wie die Milchsäure im arbeitenden Muskel eine andere Reaktion hemmen oder wohl auch erst ermöglichen. Dadurch, daß die verschiedenen Reizursachen an verschiedenen Orten angreifen und die Erregung mit verschiedener Schnelligkeit geleitet wird, ist der Organismus dauernd im Zustande einer bestimmten Erregung, die für jeden Organismus ganz ebenso charakteristisch ist wie seine morphologischen Merkmale, und die sicherlich auch ein Rassenmerkmal ist. Wenigstens berichtet Fitting[1]) bei seinen Untersuchungen über phototropische Reizleitung bei Avena sat. der Rasse „Ligowo", daß bei 41° alle Reaktion erloschen gefunden wurde, während Thorsten Nyberg[2]), der mit Svalöferhafer reiner Linien arbeitete, bei wesentlich höherer Temperatur noch deutliche Reaktion fand. Wenn diese Verschiedenheiten sogar in der Nähe eines Kardinalpunktes so erhebliche sind, um wieviel größer wird man die Differenzen in der Reizverarbeitung innerhalb der Lebensgrenzen annehmen können. Aber auch die fortwährende Veränderung des gereizten Kolloidsystems wird für Dauerversuche, z. B. bei der Prüfung der Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes, wie sie Nathansohn und Pringsheim[3]) durch einseitige intermittierende bezw. konstante Belichtung von etiolierten Keimlingen durchführten, zu berücksichtigen und festzuhalten sein, daß die Reizung eines fertigen tierischen Objektes, z. B. der Netzhaut aus dem Auge eines ausgewachsenen Tieres oder die „Reizung" einer photographischen Platte durch Licht etwas prinzipiell anderes ist als die Reizung eines Pflanzenkeimlings, bei dem die perzipierende Zone sich unablässig ändert.

Rhythmik. Ähnlich wie die Interferenzerscheinungen von Reizen eine der Hauptbedingungen des Lebens sind, so können wir bei allem vitalen Geschehen und ebenso natürlich auch bei allen Reizreaktionen rhythmische Vorgänge wahrnehmen, wobei die von außen induzierten Rhythmen wie der rhythmische Lichtwechsel von Tag und Nacht, das mit den Jahreszeiten wechselnde Ansteigen des Feuchtigkeitsgrades, der Temperatur, der Helligkeit offenbar nur deshalb so prompt wahrnehmbare Reaktionen seitens der Lebe-

[1]) H. Fitting, Jahrb. f. wiss. Bot. **44**, 223 (1907).

[2]) Thorsten Nyberg, Ber. d. d. bot. Ges. **30**, 542 (1912).

[3]) A. Nathansohn und E. Pringsheim, ebendas. **45** (1908).

wesen auslösen, weil sie auf einen inneren Rhythmus treffen. Wir haben uns bereits mit den morphologischen Rhythmen wie Jahresringen, Zellenverdickung usw. beschäftigt, die ihr Analogon in den rhythmischen Diffusionsvorgängen in Gallerten haben, wobei aber zu bemerken ist, daß schon hier die Verhältnisse kompliziert liegen, indem z. B. eine völlig gereinigte oder eine im Gegenteil stark säurehaltige Gelatine keine oder wenig ausgeprägte Rhythmik zeigt, daß also auch hier schon eine ganze Reihe von Einzelfaktoren maßgebend sein muß. Noch komplizierter müssen natürlich die Verhältnisse in der Zelle liegen, wo die Rhythmik durch Interferenzwirkung verändert werden wird, wo die Amplitude der Schwingungen sich vergrößern oder verkleinern und der einzelne rhythmische Prozeß durch Interferenzwirkung selbst zum einfachen Reaktionsablauf werden kann. Von den inneren rhythmischen Vorgängen ist wohl die der Plasmaströmung und der Wachstumsvorgänge um so bedeutungsvoller, als ja gerade die Störung dieser Rhythmik und die Wiederherstellung derselben in den Reizvorgängen zum Ausdruck kommt. Wenn wir die Kurven betrachten, welche diese Wachstumsstörungen darstellen, so sehen wir völlig das Bild von immer flacher werdenden Wellen, bis schließlich die frühere Rhythmik wiederhergestellt ist. Als Paradigma einer rhythmischen Reizwirkung bei freibeweglichen Organismen sei hingewiesen auf die kontraktile Vakuole bei niederen, auf den Herzschlag bei höheren Lebewesen. Dabei kann aber diese Rhythmik, wie namentlich Klebs bei der Rhythmik der Fortpflanzung gezeigt hat, willkürlich durch entsprechende experimentelle Bedingungen geändert werden, Bedingungen, die selbst energetisch und daher auf den Organismus nur dadurch wirksam sind, daß sie in irgend einer Weise als Bedingungen oder Reizwirkungen das lebende System verändern. Alles energetische Geschehen vollzieht sich nicht kontinuierlich, sondern sozusagen ruckweise, in Quanten[1]), so wie die Plancksche Quantentheorie es von den Atomschwingungen annimmt. Alle Energieformen, die in der Zelle wirksam sind, werden hier genau so rhythmisch wirken wie in der nichtlebenden Natur, und der Mikrokosmos der Zelle wird demnach ein vollendetes Abbild des Makrokosmos sein müssen, von ihm unterschieden nur durch die Besonderheit des kolloiden Milieus, dessen Dispersitätsgrad aber auch rhythmischen Veränderungen unterworfen sein wird. Jede

[1]) A. Tschirch, Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanze und ihr Rhythmus. Bern 1921.

Störung dieses Rhythmus wird sich in einer andersartigen Resultierenden der momentanen Zellarbeit äußern, als Reizreaktion, eine Veränderung des Rhythmus als Umsteuerung und die Vernichtung der Rhythmik als Vernichtung der betreffenden oder aller Lebensvorgänge. Wir können die ganze Rhythmik als einen Wechsel von Erregung und Hemmung, als einen autochthonen Wechsel der inneren Bedingungen in einem Organismus auffassen und ihre Interferenz miteinander. Es ist interessant zu sehen, wie eine Rhythmik bei einem pflanzlichen Objekt, das sehr plasmareich ist oder nur aus Plasma besteht, zustandekommt. Ein Plasma von Didimyum nigripes entsteht nach Vouk[1]) (s. a. S. 211) in der Weise, daß die ausgeschwärmten Myxamöben oder die Schwärmer sich auf Agar an bestimmten Punkten ansammeln, daß sie verschmelzen und ein ganz kleines Plasmodium, das Plasmodielle, geben. Dieses Plasmodium und die Myxamöben bewegen sich ungeordnet, amöboid, man sieht aber allmählich, wie in irgendeiner Richtung, die man von außen gar nicht vorher bestimmen kann, die Strömung immer lebhafter einsetzt, und wie diesen Strömen, die eine Bewegung des ganzen Organismus nach sich ziehen, auch eine Strömung im Innern des Organismus folgt. Und diese Strömung ist gerichtet und rhythmisch, es ist ein Hinströmen (progressiver Strom) und ein Zurückströmen (regressiver Strom); dabei ist der erstere immer etwas größer als der letztere, so daß es zu einer Fortbewegung der ganzen Plasmodiummasse kommt, der Kopfteil bewegt sich dann nach vorn, während der Fußteil langsam nachfließt. In diesem Zustande ist das Plasmodium auf dem Höhepunkt der rhythmischen Strömungserscheinungen, und in diesem Stadium läßt sich auch exakt nachweisen, daß die R. G. T.-Regel hier gilt; nach einer bestimmten Zeit aber wird die Bewegung wieder ungeordnet, die Rhythmik wird immer schwächer und erlischt schließlich mit der Fruchtkörperbildung, und bereits knapp vor derselben ist gar keine Strömung mehr vorhanden. Wieder können wir darauf hinweisen, daß solche rhythmische Vorgänge keineswegs auf lebende Systeme beschränkt sind, sondern auch bei chemischen Reaktionen in rein flüssigen Systemen an einer festen Oberfläche wahrgenommen werden, wie die von Bredig studierten rhythmischen Entbindungen von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Platin als Katalysator; auch sie können „vergiftet“ werden, d. h. durch Zu-

[1]) V. Vouk, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **119** (1910), Denkschr. d. Wiener Akad. **88**, 653 (1912).

satz von oberflächenaktiven Substanzen bei längerer Einwirkung gehemmt, während kürzerer Einwirkung ein „Erregungsstadium“ entspricht[1]). Für den Ablauf der rhythmischen Reaktionen im Organismus spielt die Gegenwart freier Ionen, besonders H- und OH-Ionen, eine große Rolle, und wir können ganz allgemein sagen, daß die OH-Ionen für die Hemmung bestimmend sind. In der Zelle eingeschlossen finden wir eine Reihe von Gebilden, die eine für jede Pflanze spezifische Größe, Form, Aufbau zeigen und die wir als organoide Gebilde bezeichnen, wenn sie von einem gewissen Alter an selbst leblos sind wie die Chloroplasten, Aleuron- und Stärkekörner. Diese Gebilde sind selbst rhythmisch zustande gekommen, ihr Rhythmus wurde dirigiert von den lebenden Plasmateilen, die sie erzeugt haben, und unter abnormen Verhältnissen kann diese Rhythmik verändert werden, es kann ein willkürlich mehrfach zusammengesetztes oder abnormes Stärkekorn zustande kommen. So stellen die organoiden Gebilde gewissermaßen den erstarrten Rhythmus der Zellvorgänge dar, und es ist besonders bemerkenswert, daß der Rhythmus zu einem kristallinischen Gebilde des Stärkekornes führt, wo die einzelnen Teile so zusammengesetzt sind, daß sie in ihrer Gänze ein doppelbrechendes kristallinisches System, einen Sphärokristall, ergeben.

Jede Erregung hat, und wäre sie noch so klein, eine Reaktion im Plasma zur Folge, die aber durch die einsetzende Gegenreaktion sofort wieder aufgehoben wird; das Tempo dieses Ausgleiches ist nun sehr verschieden, am schnellsten bei den reizbarsten Systemen wie Muskel, Nerv, Bact. photometricum, welche dem „Alles oder Nichts“-Gesetz gehorchen. Daß jede noch so kleine Erregung in der Tat einen Eindruck hinterläßt, geht ja deutlich aus den Versuchen über Reizsummation hervor, und Steinach, der die Fähigkeit für gleichmäßige Summation als wichtigstes und sicherstes Kriterium einer intakten, nicht ermüdeten lebenden Substanz ansieht[2]), erklärt, daß die lebende Substanz bei ihren natürlichen Reaktionen überhaupt für summierte Reizung eingestellt sei. Beim Ausgleich der Reaktion durch die einsetzende Gegenreaktion verbleibt immer ein nicht rückführbarer Rest, etwa durch Anhäufung eines durch den Reiz entstandenen Stoffwechselproduktes, ein Zustand, den wir als Ermüdung und Starre bezeichnen; folge-

---

[1]) Über eine hierher gehörige Wirkung von Narkotika bei der Samenkeimung s. J. Traube u. T. Marusawa, Int. Zschr. f. Biol. **2**, 370 (1915).

[2]) E. Steinach, Pflügers Arch. d. ges. Phys. **125** (1908).

richtig müßten wir, um solche Stoffwechselprodukte zu finden, wärme-, licht-, dunkelstarre usw. Wurzeln u. dergl. untersuchen. So wie eine chemische Reaktion gegen Temperaturänderungen besonders empfindlich ist und durch diese aus dem Gleichgewicht gebracht wird, eine andere wieder durch Elektrizität beschleunigt oder ausgelöst wird, wieder andere Lichtreaktionen sind, so unterliegt es keinem Zweifel, daß auch im Organismus gewisse labile Seitenglieder der hochkomplizierten Stoffkomplexe gegen Schwere (Druck)reize, Lichtreize usw. empfindlich sind. Daher kommt es dann, daß eben diese eine Energie und nur diese eine Reaktion auslöst, und daß eine Summation mit einer anderen Energieform nicht möglich ist oder daß andererseits die einzelnen Reaktionen bis in außerordentlich feine Abstufung miteinander interferieren können. Eine geotropische Reaktion kann unterbleiben, wenn der Keimling zum Licht hinstrebt; wir sehen also deutlich, daß hier die Lichtreaktion überwiegt, und ist die Lichtquelle nicht stark genug, dann kommt es zu einer Gleichgewichtslage, in welcher, wenn die Lichtquelle unverändert bleibt, weder durch geotropische noch durch heliotropische Erregung eine Reaktion ausgelöst wird. Da aber jedenfalls stoffliche Umsetzungen in der Zelle vor sich gehen und auch, wenn sie nur an einem winzigen Ort der Zelle einsetzen, dadurch die ganze Zelle resp. ihr Bauvermögen alterieren und sich daraufhin ein Gleichgewicht einstellt, so ist es auch zu erklären, warum die Reaktionen sich gegenseitig hemmen können, indem z. B. eine vorgängige Belichtung eine geotropische Krümmung weniger intensiv ausfallen läßt: es stellt sich eben hier wieder ein Gleichgewicht zwischen Lichtreaktion und Druckwirkung ein. Unter Zugrundelegung dieses Erklärungsversuches ist es klar, daß die verschiedenen Reize, eben weil sie nicht summierbar sind, sich gegenseitig nicht vertreten können, auch örtlich getrennt in der Zelle angreifen müssen. Enzyme und Enzymreaktionen sind ja überaus leicht verschiebbar, und der gesamte Assimilations-Dissimilationskomplex wird durch den Reizeinfluß zu einem neuen Gleichgewicht gedrängt: wie bei der Erschütterung jedes Gleichgewichtes wird die Bildung eines neuen nach heftigeren oder weniger heftigen Schwankungen erfolgen bezw. ganz unterbleiben können. Dafür ist nun die Beschaffenheit des reizbaren Systems ebenso maßgeblich wie Intensität und Tempo des Reizes, also „Gewöhnung", „Adaptation" einerseits, „Schock" andererseits, und es ist bemerkenswert, daß Reize oberhalb einer bestimmten Intensität ebensowenig Effekt

im Plasma bewirken, wie etwa hochgespannte Ströme durch den menschlichen Körper ohne Wirkung vorbeigehen können. Wenn also auch Intensität und Zeit der Einwirkung sich nicht verändert, so wird doch Qualität und Quantität der Reaktion sehr verschieden sein können. So finden wir in den Untersuchungen von Blaauw[1]), daß bei Lichtreizung von Phycomyces nitens mindestens 3 Minuten bis zum Eintreten der Wachstumsreaktion verstreichen müssen, die in einer Beschleunigung besteht, worauf die beiden antagonistischen Gleichgewichtsreaktionen kurzwellig miteinander korrespondieren, immer flachere Wellen zeigen und schließlich zu einem neuen Gleichgewicht auf Basis gesteigerten Wachstums führen, wenn die Intensitäten geringere waren, während nach Bestrahlung mit höheren Intensitäten eine dauernde Depression der Wachstumsgeschwindigkeit als neues Gleichgewicht resultiert. Bei Hypokotylen von Helianthus globosus, bei welchen die Lichtwachstumsreaktion ungefähr nach der gleichen Zeit beginnt wie bei Phycomyces, stellt sie sich jedoch als gerade entgegengesetzt, als primäre Wachstumsverminderung dar, die durch Gegenreaktion ebenso wieder ausgeglichen zu werden strebt, indessen verläuft die primäre Reaktion viel langsamer. Der positive Phototropismus von Helianthus und Phycomyces kommt jedenfalls primär auf ganz verschiedene Weise zustande, maßgebend ist dafür die Verteilung des einseitigen Lichtes in der Zelle. Die Reizwirkung des Lichtes gegenüber dem Wachstum ist so fein abgestuft, daß ungleich belichtete Seiten des vitalen Systems ungleiche Gleichgewichtsveränderungen und damit Wachstumsreaktionen zeigen werden, deren Resultat dann die Krümmung ist. Daß die Reaktion bei Phycomyces viel rascher erfolgt als bei Helianthus, läßt sich aus der Einzelligkeit des ersteren Versuchsobjektes und der Vielzelligkeit, mithin der Notwendigkeit einer Fortpflanzung des Reizes erklären. Genau so wie aus dem Ausbleiben eines Reflexes bei Reizung eines tierischen Objektes ebensowohl auf den Mangel an Reizbarkeit wie auf den Mangel in der Reizleitung geschlossen werden könnte, so ist es auch hier. So schließt Blaauw aus der erstaunlich geringen Lichtwachstumsreaktion, die Wurzeln von Lepidium sativum im Vergleich mit den Sporangienträgern von Phycomyces zeigen, wobei sie auch weit hinter jener der Helianthushypokotyle zurückbleiben, auf eine 30000mal schwächere Empfindlichkeit dieser

[1]) A. Blaauw, Zschr. f. Bot. 6, 640 (1914), 7, 465 (1915), Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool Nr. 1, 97 (1918).

Wurzeln gegen Licht; die Wurzeln von Avena sativa sind scheinbar ganz unempfindlich gegen Licht, und wachsen, plötzlich mit starker Lichtintensität bestrahlt, ruhig weiter, als wären sie im Dunkeln geblieben, dasselbe ist bei Raphanuswurzeln der Fall, während die Wurzeln von Sinapis alba starke Lichtwachstumsreaktion zeigen, wobei sie aber noch immer beträchtlich hinter den Hypokotylen von Helianthus zurückbleiben. Die im allgemeinen viel geringere Reaktion von Wurzeln gegen Licht, demgegenüber die große Empfindlichkeit gegen Schwere(Druck)wirkungen steht, zeigt wieder, daß die Angriffsstellen für verschiedene Energieformen im Plasma verschieden sind, oder daß die Fortpflanzung des Reizes nicht stattfindet, weil es nicht zur Anhäufung von bestimmten Stoffwechselprodukten kommt. Wissen wir doch beispielsweise, daß die photochemische Veränderung mancher Stoffe[1]) durch die Gegenwart sehr kleiner Mengen gewisser Substanzen fast vollständig gehemmt wird, während andere Reaktionen fortlaufen.

Reizleitung. Es wurde schon wiederholt darauf hingewiesen, daß dem Dispersionsmittel Wasser und seiner Verlagerung in den kolloiden reizbaren Systemen große Bedeutung zukommt. So sehen wir alle besonders reizbaren Organe auch einen besonders hohen Wassergehalt besitzen, und wir sehen bei der Erregungsleitung wie bei Mimosa, Berberis usw. sich Wasserverschiebungen ergeben; wir sehen ferner die Erregungsleitung von der plasmareichen Spitze zur Basis sich vollziehen, dem Potentialgefälle der kolloiden Anteile folgend. Schließlich sei nochmals auf die Aggregationserscheinungen in Droseratentakeln hingewiesen, wobei es sich aber sicherlich nicht um echte Gerinnungserscheinungen handelt, sondern höchstens um Vakuolenbildung oder Konglomerierung kleinerer Vakuolen, besonders schön an den Tröpfchen bei Drosera zu sehen, um Viskositätsänderungen, wie sie Heilbronn und Weber[2]) nachgewiesen haben. Alle Mittel, die quellungsfördernd oder hemmend wirken, fördern und hemmen die Erregungsleitung: so macht das Eintauchen von Droseratentakeln in Kalklösung dieselben „unempfindlich“, besser gesagt, unterbindet die Erregungsleitung, auf Grund einer reversiblen Gerinnung des Plasmas, was im Grunde identisch ist mit der Hemmung von Muskelzuckungen in Kalklösung. Nun ist wohl jede Verlagerung von Wasser mit dem

[1]) Chapman, Gee, Journ. of the Chem. Soc. London **99**, 1726 (1911).

[2]) A. L. Heilbronn, Jahrb. f. wiss. Bot. **54** (1914); G. u. F. Weber, ebendas. **57** (1916).

Freiwerden von Ionenelektrizität und Änderung der Oberflächenspannung verbunden, die wieder zu Potentialdifferenzen führt, aber dem Auftreten und der Fortleitung von Strömen ist im pflanzlichen zelligen Gebilde meistens ein außerordentlich großer Widerstand gesetzt, denn das Plasma selbst leitet Ströme schlecht, und gerade wegen des Vorhandenseins von kapillärer Struktur oder Zellwänden werden Polarisationserscheinungen auftreten, die es natürlich in keiner Weise erlauben, einen Strom auch bei ziemlich hoher Potentialdifferenz abzuleiten. Das wird auch einen prinzipiellen Unterschied in der Reizleitung tierischer und pflanzlicher Objekte darstellen[1]). Es wird also keineswegs die Wasserverlagerung als solche das Instrument der Erregungsleitung sein können, sondern etwa hierdurch bedingte Diffusionsvorgänge entstandener Stoffwechselgebilde. So ist es auch erklärlich, daß beim Nerv-Muskelpräparat die Intensität der Erregung ohne merkliche Einbuße nach einer präformierten Richtung weitergeleitet wird, nach Verworn „Reizleitung ohne Dekrement“, während bei pflanzlichen Objekten die Erregung sich beim Weiterleiten gewissermaßen verliert („Reizleitung mit Dekrement“). Wir wollen hier nicht darauf eingehen, daß sich diese Abnahme der Erregung während der Leitung auch bei tierischen Objekten, z. B. bei den Pseudopodien von Sarkopoden zeigt, bei Pflanzenzellen ist indessen diese trägere Art der Reaktion Regel. Für den Reaktionsverlauf der Reizung sowie für das Ausklingen der Reizerscheinungen ist es natürlich von größter Bedeutung, welcher Art das reagierende System ist. Schon die im allgemeinen weitaus trägere Art der Reizleitung bei Pflanzen legt den Gedanken nahe, daß es sich eher um Diffusion entstandener Substanzen als um Fortpflanzung von Energieformen, etwa von elektrischer Energie handeln wird, und daß dafür nicht bestimmte Leitungsbahnen analog den nervösen in Anspruch zu nehmen sind; man könnte ja allenfalls an die Plasmodesmen denken, indessen gerade in der Wurzelspitze, also im sensibelsten Organ, ist jedenfalls Zahl und Größe der Plasmodesmen der besonderen Sensibilität nicht annähernd parallel[2]). Daß bei der Reizung Wasserverschiebungen in der Zelle direkt oder indirekt eine Rolle spielen, geht auch besonders deutlich aus dem Verhalten einzelliger Organismen hervor: so sehen wir bei Euglena nach heftiger Reizung

[1]) R. S. Lillie, Journ. of Physic. Chem. **24**, 165 (1920).

[2]) Kienitz-Gerloff, Naturw. Wochenschr. N. F. **7**, 121 (1908), A. Meyer, Ber. d. d. bot. Ges. **15**, 166 (1897), Tillhouse, Bot. Centralbl. **14**, 89 (1883).

gewissermaßen ein Zusammenzucken, indem sich das Volumen auf ein Minimum verkleinert, ebenso bei der schon erwähnten Lichtplasmolyse und der Plasmolyse in destilliertem Wasser bei Temperaturänderungen; bei allen diesen Vorgängen, die ja keinesfalls in einfachen physikalischen Wasserverschiebungen, sondern in Veränderungen der Dispersionsmittelverteilung auf Grund abwegiger Stoffwechseländerungen bestehen, ist die zeitweise Anhäufung organischer Komplexe[1]) oder Veränderung in der Ionenverteilung anzunehmen. Ein besonders beliebtes Objekt für Reizleitungsversuche war seit jeher Mimosa, und schon die Tatsache, daß hier tote Organe als Leitungsbahnen für den Reiz in Betracht kommen, beweist, daß es sich nicht um der nervösen Leitung analoge Vorgänge handeln kann; zumal in den ausführlichen Untersuchungen von U. Ricca[2]) ist endgültig bewiesen worden, daß der Reizleitungsvorgang bei Mimosa kein plasmatischer, sondern ein rein physikalisch-chemischer ist. Sogar ohne Gewebezusammenhang durch eine 7 cm lange und 7 cm weite, mit ausgekochtem Wasser gefüllte Glasröhre fand Reizübertragung statt, wenn auch langsamer und nach ausgedehnterer Reizung. Ricca lehnt nun die mechanische mittels Druckwellen (Sachs, Pfeffer), die elektrische[3]) (Ch. Bose, Faber, Fitting) ab, läßt eine chemisch-physikalische Reizleitungsmöglichkeit unerörtert und sieht die Übertragung des Reizes in der Diffusion eines „Hormons" mittels des Transpirationsstromes; für die Diffusion eines solchen spricht in der Tat die Erscheinung, daß die grüne Wolke, welche bei Einschaltung der Glasröhre in das darin befindliche Wasser eintritt, sich in der ganzen Röhre verbreiten und auch die Basis des mit der Röhre verbundenen oberen Zweiges berühren muß, damit die Reizleitung eintrete; besonders aber die Tatsache, daß auch das Eintauchen ausgeruhter Sprosse in einen Extrakt aus gereizten Mimosastengeln in ersteren

---

[1]) Dieser Gedanke wurde experimentell zuerst durch F. Czapek, Jahrb. f. wiss. Bot. **43** (1906), später von V. Grafe und K. Linsbauer, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **118** (1909) bearbeitet; diese Untersuchungen haben aber leider erwiesen, daß die Befunde Czapeks nicht zu Recht bestehen und selbst zu durchaus negativen Resultaten geführt.

[2]) U. Ricca, Nuov. Giorn. bot. ital. (N. S.) **23** (1916).

[3]) Die rasch reagierenden Dioneatentakeln liefern einen Strom, der dem Aktionsstrom der glatten Muskulatur kaum nachsteht, Ströme bezw. Potentialdifferenzen finden sich auch bei Mimosa und Oxalideen wie Biophytum auf Reizung hin, aber freilich ist damit nicht gesagt, daß solche mit der Veränderung des Plasmas bei Reizung erfolgenden physikalischen Erscheinungen mit der Reizleitung etwas zu tun haben.

Reizbewegungen hervorruft. Es wurde auch schon die Darstellung dieses Reizstoffes versucht und derselbe als kochbeständig, also nicht als Eiweißstoff oder Enzym befunden. Bei Koleoptilen von Avena sativa fand Fitting[1]) die Reizleitung selbst dann nicht unterbrochen, wenn $^3/_4$ des Umfanges der Koleoptile durchschnitten war; Fitting selbst, der aus seinen Versuchen die Beteiligung der lebenden Substanz an der Reizleitung erschließen will, äußert seine Verwunderung, daß „bei dieser Sachlage die Reizleitung durch noch so starke Verwundungen der Transmissionszone so gut wie gar nicht beeinflußt wird“. Aber die Reizreaktion erfolgte auch nach Abtragung großer Teile der lichtempfindlichen Spitze, ja selbst dann, wenn nur ein kleines Stück derselben erhalten geblieben war. Wir wissen, daß der Reiz unmittelbar die wachstumsregulierenden Teile des Zellplasmas betrifft und in diesen eine Umsteuerung der Wachtumsvorgänge hervorruft. Denken wir uns diesen Reizerfolg als Hemmung der Abbauvorgänge, etwa der Desamidierung, Anhäufung eines normalerweise schnell verarbeiteten Zwischenproduktes (etwa wie des Leucins oder Tyrosins bei der Chloroformierung von keimenden Samen oder der Anhäufung von löslichen Kohlehydraten in Keimlingen der „Laboratoriumsluft“)[2]), die dann etwa durch Diffusion der Substanz selbst oder durch korrelative Anstöße zu der gleichen Stoffwechseländerung in den benachbarten Zellen weiterwirkt, so kommen wir tatsächlich zu den in der Hormonenlehre der Tierphysiologie geltenden Anschauungen; es ist bekannt, daß nicht die Schilddrüse, Pubertätsdrüse, das Pankreas usw. als solche, sondern daß selbst kleinere Gewebefetzen dieser Drüsen stoffwechselregulierend wirken, daß z. B. nach Exstirpation der Bauchspeicheldrüse die Glykogenspeicherung der Leber gehemmt ist, daß aber die Belassung selbst sehr geringer Pankreaszellenreste bewirkt, daß diese Funktion der Leber nicht ausgeschaltet wird. Erst A. Paál[3]) sprach es eindeutig aus, daß das Wesen der Reizleitung in lebenden Zellen auf Diffusionsvorgängen beruhe, nachdem er gefunden hatte, daß auch dann phototropische Reize in Avena geleitet wurden, wenn man die Koleoptilenspitze abschnitt und den Stumpf dann mittels Gelatine wieder aufsetzte. Das Wunderbare in Fittings Er-

---

[1]) H. Fitting, Jahrb. f. wiss. Bot. **44** (1907).

[2]) V. Grafe und O. Richter, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **120** (1911).

[3]) A. Paál, Ber. d. d. bot. Ges. **32**, 503 (1914), Jahrb. f. wiss. Bot. **58**, 406 (1918); Boysen-Jensen, ebendas. **31**, 559 (1913).

gebnissen, daß ein Reiz nicht nur geradlinig, sondern nach entsprechenden Einschnitten auch der Quere nach, auf gekrümmter Bahn, „um die Ecke“ geleitet werden könne, erklärt sich ganz einfach, wenn für die Reizleitung Potentialdifferenzen der Lösungskonzentrationen im inhomogenen Kolloidfeld maßgebend sind. Noch einen bedeutsamen Schritt weiter führten die Ergebnisse von P. Stark[1]), der die Transmission traumatischer und Kontaktreize nicht nur durch Gelatine hindurch von der aufgesetzten Spitze auf den Koleoptilstumpf desselben Individuums, sondern in derselben Weise auch auf andere Individuen, von Art zu Art, ja sogar von Gattung zu Gattung feststellen konnte. Das deutet auch darauf hin, daß die Spezifität dieser hypothetischen Stoffe, wieder im Einklang mit den Hormonen des Tierkörpers, nicht allzusehr ins Extrem geht. Wenn Stark dann noch findet, daß tropistische Krümmungen erzielt werden können, wenn man an den Koleoptilstumpf ein traumatisch gereiztes Gewebestückchen derselben oder einer fremden Spezies anlegt, so liegt die Vermutung nahe, daß bei der Reizleitung ein ähnlicher Fall vorliegen könnte wie bei der Übertragung des Beijerinckschen „Virus“ der Mosaikkrankheit oder der infektiösen Panaschüre, und daß hier wieder ein Zusammenhang bestehe mit der „Zinnpest“, der stofflichen Übertragung des Anstoßes zur Entstehung der einen allotropen Zinnmodifikation aus der andern. Auch hier liegt ein Vorgang vor, bei dem Energie in Freiheit gesetzt wird, die in der Zelle, natürlich auf viel komplizierterem Wege, schließlich als mechanische Wachstumsreaktion erscheint. In diesem Zusammenhang sei auch nochmals an die „Zellteilungshormone“ Haberlandts[2]) erinnert, aus dem Leptom stammende Stoffe, die in den Parenchymzellen kleinerer Gewebestücke nicht nur dann Zellteilung anregen, wenn mit diesen Zellen Leptomfragmente in organischer Verbindung verblieben sind, sondern auch, wenn man leptomlose Gewebestückchen mit leptomhaltigen Gewebefragmenten in innige Verbindung bringt. Die teilungsauslösende Wirkung des Wundreizes ist auf Stoffe zurückzuführen, die aus verletzten oder getöteten Zellen stammen. Aber im Gebiete der Reizerscheinungen werden uns im Hinblick auf die Erkenntnis Blaauws, daß Lichtreize, wenigstens bei höheren Pflanzen mit einer primären Hemmung des Wachstums deutlich werden, nicht nur die reaktionsfördernden, sondern auch die

[1]) P. Stark, Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 358 (1919).

[2]) G. Haberlandt, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1913, 1914, 1921.

Hemmungsstoffe interessieren, wie sie W. Magnus[1]) in der Samenschale ruhender Phaceliasamen gefunden hat; auch hier wirken Extrakte der fraglichen hitzebeständigen und alkoholunlöslichen Stoffe. Allerdings handelt es sich dabei um keimungshemmende, nicht um wachstumshemmende Substanzen.

In eingehender Weise hat sich A. Pütter[2]) mit der Konstruktion von Modellen für Reizvorgänge und deren Zurückführung auf physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten beschäftigt. Die Möglichkeit, die Reizvorgänge im Modell und zahlenmäßig darzustellen, folgt aus der Tatsache, daß der Reizerfolg, welcher in einem Zusammenspiel von Erregung und Hemmung, in einer Veränderung der normalen plasmatischen Rhythmik, besteht, keine qualitative Veränderung des Geschehens bewirkt, sondern nur quantitative Verschiebungen, wobei außer der Intensität der Einwirkung noch der Zeitfaktor zu berücksichtigen ist. Der jeweilige Erregungszustand eines lebenden Systems wird nach Pütter durch die Konzentration der „Erregungsstoffe" (R-Stoffe) bestimmt, deren Konzentration durch die Größe y gemessen wird. Die Größe y hängt außer von der Zeit von vier Variablen ab, an denen sich die Reizwirkungen geltend machen und deren Art von der Beschaffenheit des reizbaren Systems und von der Art des Reizes abhängt. Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung der „sensiblen" Plasmastoffe (S-Stoffe) in die R-Stoffe erfolgt und die der Reizintensität J direkt proportional ist, wird gemessen durch die Reaktionskonstante q. Die zweite Größe, die durch den Reiz verändert wird, ist der Diffusionskoeffizient r, das Maß für die Geschwindigkeit, mit der die R-Stoffe durch die Oberflächenschicht des Reizraumes durchtreten. Auch hier besteht die Proportionalität zu J, aber auch der Zeitfaktor spielt hier eine Rolle im Gegensatz zu q, welche Reaktionskonstante von der Zeit unbeeinflußt ist, denn q mißt die Umsatzgeschwindigkeit zweier gelöster Stoffe, r die Eigenschaft einer festen Membranschicht gegenüber einem gelösten Körper. Die Diffusion muß natürlich entsprechend der Membran mit der Zeit veränderlich sein, deren Beschaffenheit auch von der Vorgeschichte des lebenden Systems

[1]) W. Magnus, Ber. d. d. bot. Ges., Generalvers.-Heft **38**, 19 (1920).

[2]) A. Pütter, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **171**, 208 (1918) bis **176**, 39 (1919). Der theoretische Wert dieser lehrreichen Erörterungen wird nicht dadurch beeinträchtigt, daß die angezogenen Beispiele aus der Pflanzenphysiologie, offenbar infolge ungenügender Literaturbeherrschung, nicht durchaus richtig interpretiert sind.

abhängt. Ferner ist die Konzentration a und eine je nach dem System verschiedene Konstante p zu berücksichtigen. Rechnungsmäßig läßt sich zeigen, daß in dem Falle, wo die umstimmende Wirkung des Reizes am stärksten ist, nach genügend langer Einwirkung die Konzentration der R-Stoffe stets, selbst bei den schwächsten Reizen vermindert sein muß. „Ein solches reizbares System würde gegenüber allen Reizintensitäten, von den schwächsten bis zu den stärksten, nur vorübergehende Erregung zeigen, niemals in dauernd gesteigerte Tätigkeit verfallen." Dort, wo die umstimmende Wirkung des Reizes schwächer ist, bewirken die schwächeren Reize eine Dauererregung, die stärkeren nach vorübergehender Erregung eine Abnahme der Konzentration der R-Stoffe unter den Wert des Grundumsatzes, ganz in Übereinstimmung mit dem von Blaauw konstatierten Absinken der Lichtwachstumskurve unter ihren normalen Wert. Mißt man den „Erfolg eines Reizes an seinem Dauererfolg, so findet man, daß mit steigender Reizintensität zunächst der Reizerfolg wächst, dann ein Maximum erreicht, hierauf fällt und endlich nicht mehr in einer Steigerung der Konzentration der R-Stoffe zum Ausdruck kommt, sondern in einer Herabsetzung." Aus den schematischen Tabellen Pütters ergibt sich auch zahlenmäßig, daß zunächst die Stärke der Erregung mit steigender Reizintensität zunehmen muß, bei weiterer Steigerung aber nimmt der Wert y, welcher die Konzentration der R-Stoffe ausdrückt, wieder ab, einer Reizstärke $J = 100$ entspricht z. B. in dem ausgeführten Beispiel $y = 164$, d. i. dieselbe Erregungsstärke wie für $J = 2$. Das ist der Fall bei jenen Reizsystemen, wo die Reizwirkung mit wachsender Reizstärke zunimmt, soweit es sich um schwache Reize handelt, dagegen bei starken Reizen mit wachsender Reizstärke abnimmt. Damit sind die beiden Äste präzisiert, welche die Maximumkurve zusammensetzen, die alle physiologischen Prozesse charakterisiert, denn es muß dabei eine Reizintensität geben, bei der die Erregung ein Maximum erreicht. Wenn nun auch in dem früheren Beispiel für $J = 2$ und $J = 100$ der gleiche Wert $y = 164$ entspricht, ist doch die Reizmenge in beiden Fällen verschieden, da der Reiz $J = 100$ seinen Erfolg schon in zwei Zeiteinheiten erreicht, die Reizstärke $J = 2$ dagegen erst in 20 Zeiteinheiten. Wenn nun aber verschieden starke Reize gleich lange Zeiten auf das reizbare System zur Wirkung gelangen, so sehen wir, „daß die stärkeren Reize in derselben Zeit zunächst eine stärkere Erregung bewirken

als die schwächeren, daß dann aber bei noch weiter wachsenden Reizstärken die Werte von y, durch die wir die Erregung messen, wieder kleiner werden". Wenn aber Pütter weiter schließt, daß der Reizmenge, also dem Produkt aus Zeit und Intensität, für den Reizerfolg keine bestimmende Bedeutung zukommt, da der höchste Wert für y rechnungsmäßig nur durch eine ganz bestimmte Kombination von Reizintensität und Zeit gewonnen wird (in dem angezogenen Beispiel, das tabellarisch durchgeführt ist, wird in der Tat der höchste Wert y = 240 nur dann erreicht, wenn ein Reiz von der Stärke J = 20 während der Zeit t = 5 einwirkt, alle anderen Kombinationen von Intensität und Zeit geben geringere Erfolge), so ist dem entgegenzuhalten, daß, wenigstens beim pflanzlichen Objekt schon längst Reaktionserfolg (Reaktionszeit, Krümmungswinkel) nicht in direkte Beziehung zu den Reizgrößen gesetzt werden, und daß der Reizerfolg in chemisch-physiologischem Sinne nur in der Gleichgewichtsveränderung des perzipierenden plasmatischen Systems bestehen kann, die aber nicht direkt meßbar ist. Ferner, daß jede mathematische Formulierung oder Modellanalogisierung von Lebensvorgängen doch nur ein ganz kurzes Wegstück des selbst im einfachsten Fall noch sehr komplizierten Gesamtvorganges treffen kann. Es zeugt für die Gleichmäßigkeit in der Rhythmik des Gesamtvorganges und für die Rhythmik der Schwingungen, welche das gestörte Gleichgewicht wiederherstellen, daß trotzdem Gesetzmäßigkeiten wie das „Reizmengengesetz" oder „Weber-Fechnersche Gesetz", das „Talbotsche Gesetz" für eine Reihe von Reizvorgängen mit Hilfe verfeinerter, aber immer noch willkürlicher Maße gültig befunden wurden.

Aber eine weitere Erwägung muß noch erwähnt werden. Wir haben angenommen, daß jeder Reizerfolg in letzter Linie auf der Entstehung oder Hemmung chemischer Prozesse bezw. von Stoffen beruhe. Dann aber wird damit zu rechnen sein, daß die volle Intensität der Reizwirkung nicht in jeder Zeiteinheit zur Geltung komme, da alsbald Konzentrationsdifferenzen sich infolge von Löslichkeitsverhältnissen, Diffusion, chemischer und physikalischer Veränderung der Reizstoffe einstellen werden. Schon dadurch wird also der direkte Einfluß der Reizintensität auf den Reizerfolg verwischt sein. Von diesen Veränderungen wird die Adsorption von Reizstoffen am häufigsten eintreten, es werden sich Adsorptionsgleichgewichte etablieren, die den chemischen Gleichgewichten nach dem Prinzip der Massenwirkung entsprechen. So wie das chemische

Gleichgewicht bei bestimmter Temperatur durch die Guldberg-Waagesche Gleichung der Reaktionsisotherme definiert ist, so gilt für das Verhältnis zwischen Adsorption und Konzentration des adsorbierbaren Stoffes die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$, wo x die Menge des adsorbierten, c die Konzentration des nicht adsorbierten Stoffes im Gleichgewicht, α und n empirische Konstanten sind[1]). Trägt man die Versuchswerte c auf der Abszisse, die $\frac{x}{m}$-Werte auf der Ordinate auf, so erhält man eine gegen die Abszisse konkave Kurve (wir werden diesem Fall später bei den phototropischen Reaktionen begegnen). Die Adsorption ist bei kleinen Konzentrationen relativ viel stärker als bei großen, denn die Oberflächenspannung wird durch kleine Konzentrationen relativ stärker beeinflußt als durch große. Logarithmiert, also $\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log c + \lg \alpha$, ergibt sich die Gleichung einer Geraden. Trägt man die Logarithmen der Variablen c auf der Abszisse, die Logarithmen der Variablen $\frac{x}{m}$ auf der Ordinate auf, so ergibt sich eine gerade Linie, wenn ein Adsorptionsvorgang vorliegt, wie in Abb. 30, der graphischen Darstellung des Adsorptionsvorganges einer wässerigen Essigsäure an Kohle (für $\alpha = 2{,}606$; $\frac{1}{n} = 0{,}425$, Höber a. a. O.).

Lichtreizreaktionen. Nachdem durch Blaauws Untersuchungen dargetan worden ist, daß es sich beim Phototropismus um eine Einwirkung auf das Wachstum handelt, womit die ganze Frage in das Gebiet des Stoffwechselmechanismus verwiesen wurde, mußten messende Untersuchungen über den Einfluß von Licht und Dunkelheit auf das Wachstum auf Grund des Energiemengensatzes ausgeführt werden, es handelte sich aber auch darum, Begriffe wie Stimmung, Umstimmung, Adaptation, Ausklingen der Erregung usw. auf diese neue Basis zurückzuführen. Die daneben laufende Streitfrage, ob die Lichtrichtung oder der Lichtabfall für die Lichtwachstumsreaktion das Maßgebende sei, ist durch die Versuche und

---

1) R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 3. Aufl., S. 272, Leipzig 1911.

Überlegungen von Buder[1]), namentlich durch seinen überzeugenden phototropischen Fundamentalversuch[2]) wohl endgültig zugunsten des Lichtabfalls erledigt, denn für die photochemischen Prozesse beim Perzeptionsakt ist naturgemäß „nur die Intensität des pro Zeiteinheit zugeführten Lichtes, mit anderen Worten: die Lichtmenge" von Bedeutung. Daß die Intensität der Beleuchtung auch von ihrer Richtung abhängen kann, spielt doch nur eine sekundäre Rolle und kommt überdies nur für durchsichtige Einzelzellen wie Phycomyces in Betracht, nicht aber für die kompakten Zellsysteme

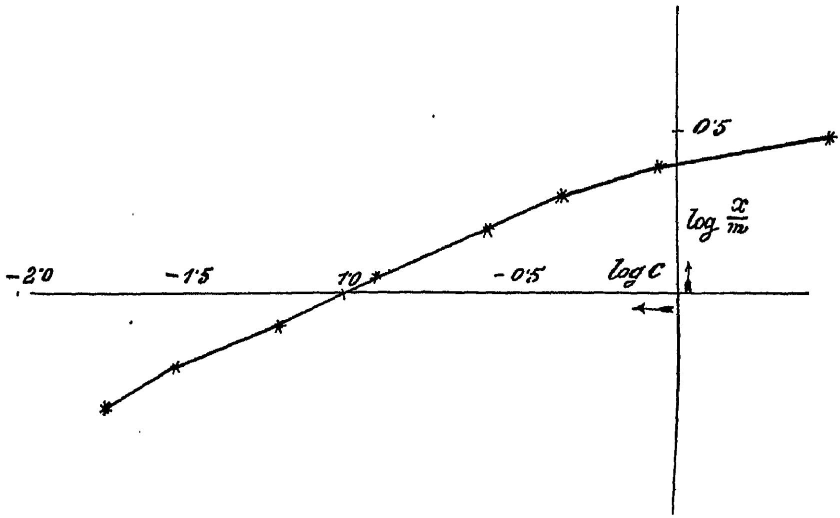


Abb. 30. Kurve der logarithmierten Adsorptionsisotherme für das Beispiel Essigsäure in Wasser, mit Kohle geschüttelt.

$$\alpha = 2{,}606;\ \frac{1}{n} = 0{,}425;\ t = 25^{0}.$$

(Nach Höber.)

c = Millimole in cm³	$\frac{x}{m}$ = Millimole pro g Kohle
0,0181	0,467
0,0309	0,624
0,0606	0,801
0,1259	1,11
0,2677	1,55
0,4711	2,04
0,8817	2,48
2,785	3,76

höherer Pflanzen, in deren Innern jede gerichtete Strahlung in diffuse verwandelt wird. Die Schwierigkeiten, welche sich einer Analyse des Phototropismus auch nach Zurückführung desselben auf Lichtwachstumsreaktionen ergeben, wobei eine allgemeine

[1]) J. Buder, Jahrb. f. wiss. Bot. 58 (1917).

[2]) J. Buder, Ber. d. d. bot. Ges. 38 (1920).

Übereinstimmung noch nicht erzielt ist[1]), liegen vor allem in der physiologischen Individualität der Versuchsobjekte, die natürlich im Reizeffekt ebenso zum Ausdruck kommen muß wie die morphologische Individualität. Phycomycesträger, Avenakoleoptilen, Helianthuswurzeln sind sicherlich grundverschieden in ihren Wachstumsreaktionen, und abgeleitete Gesetzmäßigkeiten können nur für kurze Strecken der Reaktion oder nur in großen Zügen Geltung behaupten. Aber auch beim einzelnen Objekte werden selbst bei sonst gleicher Versuchsanstellung die Resultate ungleich ausfallen können, weil wir nicht in der Lage sind, mit reinen Linien zu arbeiten und daher die Gesetzmäßigkeiten des Wachstums in unkontrollierbarer Weise von der Vorgeschichte beeinflußt finden. Daraus ergibt sich die zwingende Notwendigkeit der Einzelbeobachtung, bei welcher alle physiologischen Faktoren der Erregung und Ermüdung, also der Reaktion und Gegenreaktion, die Amplituden der erregten Schwingungsveränderung, aber auch die Leitungsart des Reizes (ob Leitung ohne Einbuße an Stärke oder mit Intensitätsabnahme) und die Korrelation der einzelnen gereizten Zellagen berücksichtigt werden. Dann aber müßten die in verschiedenen Arbeiten gewonnenen Resultate nach einheitlichen Prinzipien umgerechnet und so die ihnen allen zugrundeliegenden allgemeinen Gesetzmäßigkeiten herausgeholt werden. Nach beiden Richtungen finden wir in neuerer Zeit grundlegende Arbeiten, in erster Linie jene von H. Sierp[2]) und A. L. van de Sande Bakhuyzen[3]), welche den Ausbau des Blaauwschen Fundamentes beginnen. Der nächste Schritt müßte dann die chemisch-physikalische Untersuchung der Stoffwechselveränderungen in der Zelle sein, sowohl was eine Veränderung in den Oberflächenspannungsverhältnissen des Plasmas, als auch was die eventuelle Häufung von Stoffwechselprodukten betrifft. Die bereits erwähnten Methoden von F. Czapek, A. L. Heilbronn, F. Weber bieten dafür gesicherte Handhaben. Sehr bezeichnend für die Konstanz der Wachstumsrhythmik ist die Tatsache, daß, je größer die anfängliche Beschleunigung durch einen auf das Wachstum wirkenden Faktor ist, um so früher und stärker auch die darauffolgende Hemmung eintritt, ihr Widerspiel ist es, welches die Endlänge des betreffenden

---

1) H. Lundegårdh, Ber. d. d. bot. Ges. **39**, 195 (1921).

2) H. Sierp, Zschr. f. Bot. **10**, (1918), **13** (1921), Biol. Centr.-Bl. **40**, 433 (1920).

3) A. L. van de Sande Bakhuyzen, Analyse der fototropische stemmingsverschijnselen, Groningen 1920.

Organs bestimmt; ja die Kurve, welche um so steiler ansteigt und um so jäher abfällt, je höher beispielsweise die wirkende Temperatur war, kann zu einer Geraden werden, Phycomycesträger z. B. zeigen eine von der Temperatur unabhängige Endlänge, hohe oder niedere Temperatur beeinflußt nicht die endgültige Länge, sondern höhere Temperatur verkürzt nur die Wachstumsdauer. Diese Zusammensetzung der Kurve für einen Lebensvorgang (alle daraufhin geprüften Kurven sind Optimumkurven, die Kurve der Atmung, wie schon ausgeführt wurde, die der Assimilation usw., mit je nach dem „limiting factor" sehr verschieblichen Optimum) ist für den auf Wachstumsverschiebungen beruhenden Phototropismus insofern von besonderer Bedeutung, als ja das normale Wachstum bekanntlich selbst mit einer bestimmten Periodizität verläuft, deren Rhythmik geändert wird. Die Lage des Optimums wird dadurch noch unsicherer, und es fragt sich, ob wir überhaupt von einem Temperaturoptimum, Lichtoptimum usw. sprechen können. Denn nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen bestehen zwischen Förderung und Hemmung gleichsinnige Beziehungen, sehr bald überwiegt die Hemmung und zwar für die verschiedenen Reizanlässe (z. B. Wärme und Licht) in sehr verschiedener Weise. Solche Reizanlässe und demnach Interferenzen von Reizen sind aber zahlreiche, denn selbst das Begießen einer Pflanze, die längere Zeit trocken gestanden hatte, kurze schwache Erschütterungsstöße (was namentlich für die Versuche zur Umlagerung der Stärkestatolithen bei der Perzeption des geotropischen Reizes von Bedeutung sein muß) usw. beeinflussen das Wachstum wesentlich. Nach kurzen stärkeren Stößen steigt das Wachstum kräftig an, erreicht ein sehr hohes Maximum, um dann langsam wellenförmig abzunehmen. Möglichstes Fernhalten aller Reize vor dem Versuch scheint das Wachstum labil und jeder Einwirkung leichter zugänglich zu machen, die Pflanzen werden, wie man das gewöhnlich ausdrückt, empfindlicher. In den Versuchen von Sierp (1921), welche auch deswegen für uns so wichtig sind, weil sie zum erstenmal Individualversuche vorstellen, zeigt sich, daß bei Lichtmengen unter 200 MKS. (die Pflanzen, Avena sativa, wurden von zwei gegenüberliegenden Seiten mit der betreffenden Lichtmenge bestrahlt) die Tendenz besteht, mit steigender Lichtmenge das Wachstum zu verringern, über 200 MKS. dasselbe zu hemmen, wobei die Hemmungstendenz aber mit steigender Lichtmenge immer mehr zurücktritt, bis schließlich bei 3000 MKS. weder Hemmung noch

Förderung auftritt: aber diese, dem Indifferenzstadium offenbar sehr naheliegende Kurve hat nicht das Aussehen einer geraden, sondern einer Wellenlinie, wieder ein Zeichen des rhythmischen Geschehens in vitalen Systemen. Die Wirkung des Lichtes ist demnach eine doppelte: zunächst verwandelt es die geradlinige Wachstumskurve in eine wellenförmige und daneben wirkt es noch je nach seiner Intensität hemmend und fördernd (von 3000—160000 MKS. ist eine beträchtliche Förderung zu erkennen). Auch bei niedrigen Intensitäten dürften primär die Wellen vorhanden sein, werden aber durch die sekundäre Wirkung des Lichtes unter Umständen ganz verwischt; aber auch diese sekundäre Wirkung einer Förderung und Hemmung verläuft als Wellenlinie, so daß eigentlich zwei Wellen interferieren. Wir dürfen aber niemals vergessen, daß wir mit rein mathematischen, bezw. geometrischen Vorstellungen höchstens ein Bild vom Verlauf eines physiologischen Vorganges erhalten und uns eigentlich von dem Vorgang selbst immer weiter entfernen. Die „primären" Wellen, die auf Stoß, Wasserzufuhr, Narkotika hin sich ergeben, können nämlich ganz andere Stellen der plasmatischen Struktur in Mitleidenschaft ziehen und darin ganz andere Veränderungen auslösen als die „sekundären", erst die Interferenz der beiden Faktoren und die auf Wiederherstellung der früheren Verhältnisse gerichteten Tendenzen werden die Wachstumsfaktoren bestimmen und die Anlage neuer Zellwände als Resultierende mindestens dieser beiden Komponenten erscheinen. Die primäre Welle, deren Ausschläge mit zunehmender Lichtmenge stärker werden, scheint dem Plasma des gereizten Organs viel immanenter zu sein als die sekundäre Wirkung, denn am Zustandekommen der primären Welle ist die Spitze der Koleoptile wenig beteiligt, während die sekundäre Wirkung gerade hier ihren Sitz hat; wir können uns demnach vorstellen, daß für schwächere Gleichgewichtsveränderungen kein besonderes Perzeptionsorgan in Betracht kommt, bezw. die gewöhnlichen kolloiden Potentialdifferenzen zum Zustandekommen des plasmatischen Reizeffektes genügen, während bei der sekundären Wirkung ein besonderer Weg vom Reiz beschritten wird, nämlich von der exquisit kolloiden Koleoptilspitze, in der die Verhältnisse für die Entstehung bestimmter Stoffwechselprodukte am günstigsten liegen, nach tieferen Zellregionen. Nach Guttenberg[1]) ist die Unterschiedsempfind-

[1]) H. v. Guttenberg, Ber. d. d. bot. Ges. **39**, 106 (1921).

lichkeit der basalen Teile nicht minder groß als die der Spitze, nur tritt die Unterscheidung wesentlich später ein. Es muß eben die Leitung des Reizes einsetzen, die in pflanzlichen Geweben an sich und um so langsamer erfolgt, je mehr sie an plasmaärmeren Zellen wirkt. Außerdem ist aber der normale Wachstumsvorgang schon zusammengesetzter Natur; während wir zwei sich im Raume bewegende Punkte in bezug auf ihre Geschwindigkeit ohne weiteres miteinander vergleichen können, gibt der analoge Vorgang bei Wachstumsvorgängen kein richtiges Bild der tatsächlichen Verhältnisse, denn ein infolge Wachstums vorrückender Punkt bewegt sich nicht nur mit seiner eigenen Geschwindigkeit, sondern auch mit jener der vor ihm liegenden Punkte, daher rücken bekanntlich die auf ein wachsendes Organ in gleichen Abständen aufgetragenen Marken beim Wachstum auseinander; für jede dieser Marken läßt sich eine besondere Kurve konstruieren, von denen die Kurve der letzten, der Spitze zunächst liegenden Marke so flach ist, daß sie einer Geraden gleicht[1]): sie stellt die Wachstumskurve des ganzen Organs dar (so kontrahieren sich isoliert auch die von verschiedenen Abschnitten des Herzens stammenden Muskelstücke verschieden schnell, aber bei der Tätigkeit des Gesamtherzens drängt der am raschesten schlagende Abschnitt dem ganzen Herzen seine Schlagfolge auf). Trägt man aber die Länge dieser Zone in den einzelnen Zeitintervallen gesondert in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine stark gekrümmte Kurve, da die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Zone anfangs sehr gering ist und später sehr schnell zunimmt; die Flachheit der gekrümmten Kurve kommt dadurch zustande, daß die ersten Zonen anfangs schnell, später langsam wachsen, während die letzten Zonen sich umgekehrt verhalten. Die ein proportionales Wachstum vortäuschende Flachheit ist also nicht der letzten Zone an sich eigentümlich, sondern ist die Resultierende aus dem Zusammenwirken der verschiedenen Geschwindigkeiten aller Zonen. Wir werden also daran zu denken haben, daß die „doppelte“ Wirkung des Lichtreizes, die wellenentwerfende und hemmende bezw. fördernde durch die verschiedene Aufnahmefähigkeit der einzelnen Zonen, was schon durch den verschiedenartigen kolloiden Dispersionszustand derselben wahrscheinlich ist, d. h. durch ihre verschiedene Veränderungsfähigkeit und Korrelation zwischen den einzelnen veränderten Zonen zustandekommt.

[1]) Aus E. Löwi, Mathematische Methoden in den biologischen Wissenschaften. Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1915.

Auf die dort statthabenden stofflichen Umsetzungen weist eine Bemerkung von J. Sachs hin, welcher fand, daß die Zellhautbildner der verschiedensten Art, bevor sie durch das Wachstum unmittelbar verbraucht werden, wenigstens zum Teil eine Umwandlung in Stärke erfahren und dann erst unmittelbar vor dem Auswachsen der Zellhaut verbraucht werden. Das Meristem an der Spitze enthält nur Eiweiß, dann folgt nur Stärke, dann nur Traubenzucker, die Stärke ist stets dort lokalisiert, wo die große Wachstumsperiode beginnt. Etwaige Veränderungen der Oberflächenspannung durch den Reiz könnten auch vielleicht mikrochemisch durch Verteilung der Kalisalze in der Zelle geprüft werden. Macallum[1]) hat die Verteilung des Kali durch Kobaltnatriumnitrit und durch Fällung mit H_2S als Sulfid geprüft. Es findet sich danach niemals im Zellkern und ist stets in einer geschlossenen Schicht in der äußersten Plasmamembran nachzuweisen, überall dort, wo Änderungen in der Oberflächenspannung vor sich gehen. So ist das Kali in Spirogyra gleichmäßig verteilt, in der Nähe der Chromosomen etwas gehäuft. Schickt sich nun der Faden zur Kopulation an, so wird das sämtliche nachweisbare Kali, noch ehe man mikroskopisch eine Ausbauchung der Membran zum Kopulationsschlauch sieht, dorthin geschafft. Wenn die Deutung richtig ist, die Macallum gibt, daß nämlich das Kali sich deshalb in der Oberfläche ansammelt, weil es ein stark oberflächenaktiver Stoff mit der nach Wasserstoff höchsten Wanderungsgeschwindigkeit ist, so könnte man gerade die Veränderung in der Kaliverteilung prüfen, um Permeabilitätsänderungen als Grund feststellen zu können. Wenn man z. B. findet, daß bei den Zellen eines Tradescantiablattes die Kaliverteilung in den großen Epidermiszellen, die sehr kalireich sind, durch Belichtung oder Druckwirkung geändert werden kann, und wenn dann gleichzeitig Änderungen in der Permeabilität nachgewiesen werden könnten, so hätte man eine viel sicherere Methode zur Messung von Veränderungen der Obenflächenspannung als die bisher verwendeten. Eben wegen seiner starken Oberflächenaktivität in den Verbindungen und wegen seiner hohen Wanderungsgeschwindigkeit als Ion, dürfte es sich überall dort in größeren Mengen finden, wo hochgradige Permeabilitätsänderungen zu erwarten sind, das ist in den Epidermiszellen, vor allem aber in den embryonalen Meristemzellen. Solche Verhältnisse der

[1]) A. B. Macallum, Journ. of Physiol. **32**, 95 (1905), Ergebn. d. Physiol. **7**, (1908).

Permeabilitäts- und Viskositätsänderungen könnten aber für Licht- und Schwerereize eine große Rolle spielen[1]).

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß die im Experiment auf die Belichtung folgende Verdunkelung gleichfalls eine wellenförmig verlaufende Wachstumsreaktion auslöst, die genau umgekehrt verläuft wie die Lichtwellenlinie, und daß diese sich vielleicht ebenfalls aus einzelnen Wirkungsfaktoren zusammensetzt. Das Prinzip von Blaauw, daß Licht, ob einseitig oder allseitig, gerade oder schief auf die Wachstumszone eines Pflanzenorgans einwirkend, ein verändertes Wachstum zur Folge hat, und daß die entstehende Krümmung die Folge einer an verschiedenen Flanken verschiedenen Wachstumsänderung ist, zeigt sich somit als aus zahlreichen Faktoren zusammengesetzt.

Zur Prüfung des Verhältnisses zwischen Perzeption und Reaktion hat A. L. van de Sande Bakhuyzen die aus den phototropischen Krümmungen zu ermittelnde „Wachstumsverzögerungskurve“ zu Hilfe genommen, indem er auf der Abszisse des Koordinatensystems die Lichtmengen, auf der Ordinate die Wachstumsverzögerung aufträgt. Denn die erste Wirkung des Lichtes bei den Stengelorganen der geprüften höheren Pflanzen besteht ja in einer solchen[2]), und man kann somit für jede Lichtmenge feststellen, um wie viele μ die Pflanze weniger wächst, als wenn sie im Dunkeln geblieben wäre. Nun erhöht sich die Schwelle für Lichtempfindlichkeit bekanntlich nach allseitiger Vorbelichtung; die einfachste Erklärung dafür ist, daß die Wachstumsverzögerungskurve keine gerade Linie ist, sondern eine gekrümmte Linie mit sanfter Neigung, indem einem und demselben Abszissenintervall ein kleineres Ordinatenintervall entspricht. Je weiter nach rechts wir auf der Abszisse rücken, desto geringer ist der Kurvenanstieg und demgemäß die phototropische Krümmung, denn die allseitige Vorbelichtung hat eine Wachstumsverzögerung ins Leben gerufen und die einseitige Nachbelichtung hat einseitig diese Verzögerung fortgesetzt. Wenn schließlich Vorder- und Rückseite mehr als 1400 MKS. empfangen, wird eine nachfolgende einseitige Belichtung, die sonst eine starke positive Krümmung auslöste, nunmehr

[1]) In diesem Zusammenhang sei auch nochmals auf die Radioaktivität der Kaliverbindungen hingewiesen, die z. B. Zwaardemaker für die Zellfunktionen des Kali geltend macht. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **173**, 28 (1919).

[2]) E. Vogt, Zschr. f. Bot. **7**, 193 (1915).

negative Krümmungen liefern, da die Verzögerungskurve nach 1400 MKS. abfällt.

Nennen wir die der Vorderseite des Keimlings zugeführte Lichtmenge x_v und die dazugehörige Wachstumsverzögerung y_v, die der Dorsalseite zugeführte Lichtmenge x_d und die Verzögerung y_d, so ist die Energiedifferenz $x_v—x_d$, resp. die resultierende Wachstumsverzögerung $y_v—y_d$. Es fragt sich nun: entspricht einer konstanten Energiedifferenz auch eine konstante Wachstumsverzögerung resp. Reaktion, unabhängig von der absoluten Größe der Energiewerte, bezw. wie groß muß die Differenz $x_v—x_d$ gewählt sein, damit die resultierende Verzögerung $y_v—y_d$ noch zu einer Krümmung ausreicht. Ferner, gibt es nur einen Schwellenwert (für etiolierte Avenakoleoptilen beträgt er für die makroskopisch eben noch sichtbare Krümmung 20 MKS., aber mikroskopisch ist eine solche schon bei 1 MKS. zu finden) oder gibt es mehrere, zumal wenn die Pflanzen vorbelichtet worden sind. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß man Wachstumsreaktionen beobachtet hat, ohne daß eine Krümmung aufgetreten wäre, und daß umgekehrt bei einseitiger Beleuchtung eine Krümmung, also eine Wachstumsdifferenz sich gezeigt hat, während die Wachstumsverzögerung selbst innerhalb der Versuchsfehlergrenzen blieb. Der Energieunterschied zwischen beiden Flanken des etiolierten Keimlings ist bei Zufuhr des Schwellenwertes 20 MKS. ein bestimmter, der Unterschied in der Wachstumsverzögerung beträgt dann das Minimum, welches zur Krümmung führt. Wurden aber die Pflanzen allseitig vorbelichtet und dann einseitig 20 MKS. zugeführt, so ist die absolute Energiezufuhr größer, jedoch die Energiedifferenz konstant. Die Krümmung bleibt aber jetzt aus, ein Beweis, daß die Differenz in der Wachstumsverzögerung nunmehr unter dem Reaktionsminimum geblieben ist. Aus den Tabellen von Arisz[1]) ist zu ersehen, daß, je höher die Energie der allseitigen, resp. jeder Flanke in gleichem Maße zugeführte Energie der Vorbelichtung war, desto höher die nachherige einseitige Energiezufuhr sein muß, um noch dieselben Intervalle auf der Ordinate zu liefern. Die einfachste Erklärung dafür liegt in der Struktur der Verzögerungskurve und in der Annahme derselben als gekrümmte Linie mit abnehmender Steigungsstärke, denn nur dann werden die Unterschiede in der Wachstumsverzögerung, also die auf der Abszisse aufgetragenen Werte der einseitig zugeführten Licht-

[1]) W. H. Arisz, Rec. des Travaux botan. Néerland. **12**, 44 (1915).

energie, um so kleiner werden müssen, je allmählicher der Kurvenabfall sich darstellt, je größer also die Intervalle auf der Ordinate sind. Das Auftreten oder Unterbleiben, resp. die Größe der Krümmung hängt danach nicht nur von der Differenz der den beiden Flanken zugeführten Lichtenergie $x_v - x_d$, sondern auch von dem Abfallswinkel beider ab. „Zu jeder Energiedifferenz (resp. einseitigen Nachbelichtung) gehört eine unendliche Zahl von Wachstumsverzögerungsdifferenzen (Krümmungsgrößen); zu jeder Verzögerungsdifferenz, d. i. eben sichtbaren Krümmung, gehört eine unendliche Zahl Energiedifferenzen, d. i. Schwellenwerten" (Bakhuyzen). Mathematisch wäre das so auszudrücken, daß die Krümmung nicht eine Funktion einer Energiedifferenz $f(x_v - x_d)$ ist, sondern der Differenz zweier Funktionen $f(x_v) - f(x_d)$, nicht das Resultat der Verschiedenheit zweier Lichtquantitäten, sondern der Verschiedenheit der Einwirkung beider, nämlich der Lichtwachstumsreaktion. Durch diese erst ist die Auflösung in die Ordinatenwerte erfolgt, während früher nur die Differenzen derselben, eben die Krümmungen berücksichtigt wurden. Während man früher die Veränderung der phototropischen Empfindlichkeit nur in einer Verschiedenheit von „Perzeptions"prozessen begründet sah, erklärt sie sich nunmehr aus dem ungeradlinigen Verlauf der Wachstumsverzögerungskurve. Dieser Empfindlichkeitswechsel aber wird bei jedem Prozeß auftreten, bei welchem das Reaktionsprodukt nicht in gerader Proportionalität zum Reagens steht, also bei allen Gleichgewichtsverschiebungen in reversiblen Prozessen. Arisz bezeichnet in Übereinstimmung mit diesen Auseinandersetzungen Bakhuyzens ebenfalls die Reaktion des Avenakoleoptils als Resultierende einer großen Zahl selbständig perzipierender und mehr oder minder unabhängig voneinander reagierender Systeme, die Summe der jedem System bei der Vor- und Nachbelichtung zugeführten Energiemengen ist dann bestimmend für die Reaktion, („Krümmungsneigung" bei Arisz) nämlich für die Wachstumsverzögerung.

Ein verhältnismäßig einfacher Fall einer solchen Gleichgewichtsstörung auf chemisch-physiologischem Gebiet ist das Gleichgewicht zwischen Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Sauerstoff[1]). Wenn Blut einige Zeit mit Sauerstoff in Berührung steht, stellt sich zwischen Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Sauerstoff ein Gleichgewichtszustand ein, welcher bei Kontakt mit einem sauer-

[1]) R. Höber, a. a. O. S. 102.

stoffzehrenden Gewebe nach dem Massenwirkungsgesetz gestört wird, im Sinne der Formulierung: Oxyhämoglobin ⟶ Hämoglobin + Sauerstoff. Trägt man auf der Abszisse die Sauerstoffspannungen, gemessen in mm Hg, auf der Ordinate die prozentische Sättigung des Hämoglobins mit Sauerstoff auf, dann erhält man nach den Versuchen von Barcroft verschiedene Kurven (Abb. 31): Kurve I

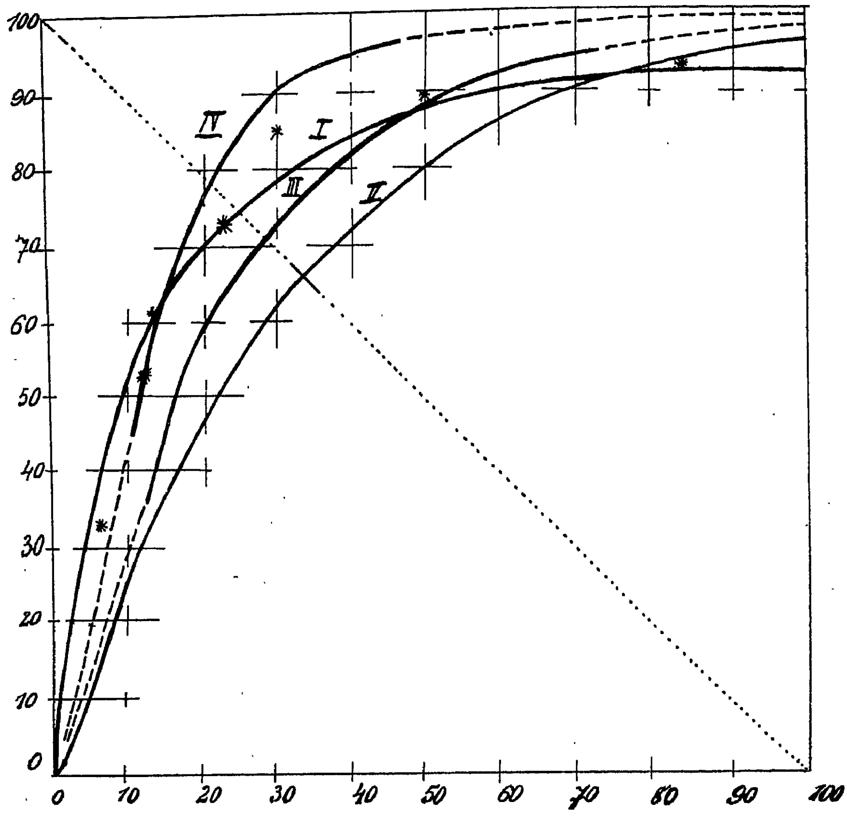


Abb. 31. Kurven für die Dissoziation von Oxyhämoglobin als Beispiel für die allgemeine Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes für chemisch-physiologische Gleichgewichtszustände. (Nach Höber.)

ist eine gleichseitige Hyperbel, entsprechend dem Verhältnis $K = \frac{[\text{Oxyhämglb}]}{[\text{Hb}] \cdot [O_2]}$, dem Ausdruck für das Gleichgewicht, das sich bei der einfachen reversiblen Reaktion $\text{Hb} + O_2 \rightleftarrows \text{Hb} \cdot O_2$ zwischen 1 Molekül Hämoglobin mit 1 Molekül Sauerstoff unter Bildung von 1 Molekül Oxyhämoglobin einstellt. Man erhält die Kurve I, wenn man nach Hüfner an verschiedenen Hämoglobinlösungen mit je einer bestimmten Sauerstoffkonzentration die Gleichgewichts-

konstante K bestimmt. Stellt man aber die Versuche mit je einer Hämoglobinlösung bei verschiedenen Sauerstoffspannungen an, so findet man, daß sie stark von der Hyperbel abweicht und nach II verläuft. Die Reaktion mit Sauerstoff verläuft überhaupt nur dann gemäß der Beziehung $K = \frac{[\text{Oxyhmglb}]}{[\text{Hb}] \cdot [O_2]}$, wenn die Hämoglobinlösung peinlichst von allen Salzbeimengungen befreit ist (der betreffende Kurvenverlauf ist in der Zeichnung neben oder auf Kurve I durch Sternchen markiert). In Gegenwart von Salzen aber ist er je nach Art und Konzentration des Salzes ein anderer, die Dissoziation verläuft dann nach Kurve III oder IV. Bei Gegenwart von Salzen bilden sich wahrscheinlich verschiedene Aggregate von Hämoglobinmolekülen, und bei Anwesenheit von Sauerstoff stellt sich dann nicht bloß ein Gleichgewicht ein, wie das bei einer Sorte von Hämoglobin der Fall wäre, sondern es entstehen mehrere Arten von Gleichgewichten, so daß mehrere Dissoziationskurven aus dem Massenwirkungsgesetz resultieren müssen. Noch viel komplizierter ist wohl der Fall bei jenen plasmatischen Systemen, die durch den Lichtreiz in ihren Wachstumsreaktionen beeinflußt werden. Die Lichtreaktionen, die im Phototropismus zum Ausdruck kommen, gehören zu den sog. „gekuppelten Lichtreaktionen", d. h. solchen, bei denen die photochemisch entstandenen Substanzen rein chemisch mit anderen im System vorhandenen Stoffen reagieren[1]). Nur wenn das Lichtfeld ein homogenes ist, tritt das Massenwirkungsgesetz deutlich hervor, nicht aber im inhomogenen; die oben angedeutete Hypothese, daß durch das Licht eine Hemmung der Abbauprozesse im Plasma sich vollzieht, erlaubt uns, die sich hier vollziehenden Vorgänge in die Gruppe der „pseudoreversiblen Lichtreaktionen"[2]) einzureihen, bei welchen die photochemisch entstandenen Produkte im Dunkeln durch Sauerstoff wieder rückgängig gemacht werden, wobei sich auch wieder ein scheinbarer Gleichgewichtszustand einstellen kann. Bei diesen Lichtreaktionen wird das Produkt der photochemischen Reaktion auf chemischem Wege fortgeschafft (Adsorption s. S. 26ff). Die Diffusion hat nur die Aufgabe, die definitiv verbrauchten Stoffe nachzuliefern und die Reizleitung zu bewirken. Nennen wir den photochemischen Prozeß Dissimilation (A), den der Wiederherstellung des ursprünglichen Produktes Assimilation (B), so hängt die Geschwindigkeit der Dissimilation V_A im inhomogenen Lichtfeld

[1]) A. Benrath, Lehrbuch der Photochemie, S. 228, Heidelberg 1912.
[2]) Luther u. Plotnikow, Zschr. f. physik. Chem. **61**, 513 (1908).

nur von der Intensität der Belichtung ab, die der Assimilation jedoch nur von der Konzentration des vorhandenen Dissimilationsproduktes x. So ist dann $V_A = K_1 \cdot J$, wo J die Intensität der Belichtung darstellt, und $V_B = K_2 \cdot x$, die Geschwindigkeit der Dissimilation wird dargestellt durch die Differenz $\frac{d \cdot x}{d \cdot \vartheta} = V_A - V_B = K_1 \cdot J - K_2 \cdot x$. Zu Beginn der Reaktion oder bei minimalen Lichtintensitäten, wenn also $x = 0$ ist, kann man $K_2 \cdot x$ gegen $K_1 \cdot J$ vernachlässigen, so daß $\frac{d \cdot x}{d \cdot \vartheta} = K_1 \cdot J$, daraus $x = K_1 \cdot J \cdot \vartheta$. Die Menge des Dissimilationsproduktes ändert sich in diesem Falle proportional dem Produkt aus Lichtintensität und Zeit, also der Energiemenge, was durch das Hyperbelgesetz ausgedrückt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion B aber nimmt proportional der Menge des Dissimilationsproduktes zu, während die von A konstant bleibt, so daß bei einer bestimmten Konzentration die beiden Geschwindigkeiten gleich groß sein werden, gemäß dem Prinzip der Massenwirkung. Bezeichnen wir diese Konzentration des beim Gleichgewicht vorhandenen Dissimilationsproduktes mit ξ, so ist $K_1 \cdot J = K_2 \cdot \xi$ und daraus $\xi = \frac{K_1 \cdot J}{K_2}$. Die Maximalmenge des Dissimilationsstoffes ändert sich also mit der Lichtintensität, wird die Intensität so klein, daß ξ unter dem Reizwert bleibt, werden also die physikalisch-chemischen Verhältnisse des Plasmas dadurch nicht in einer eine Gegenreaktion erfordernden Weise geändert, dann wird das Licht keine Reizwirkung üben, wie lange es auch einwirkt. Wenn sich dann auch der Reiz proportional mit der Menge des Reizstoffes ändert und damit in Abhängigkeit von der Lichtintensität steht, wird doch bei höheren Intensitäten die relative Zunahme der Reizwirkung immer geringer werden und ihren Maximalwert dann erreichen, wenn die Konzentration der Dissimilationsstoffe jene der im ganzen vorhandenen lichtempfindlichen Substanz erreicht hat.

Die Inhomogenität des plasmatischen Reizfeldes gegenüber dem Licht geht schon daraus hervor, daß auch im nichtlebenden System das Licht nur auf eine äußerst dünne Schicht des Reaktionsgemisches einwirkt, während der größte Teil unverändert bleibt (Benrath a. a. O. S. 260). In dem dahinterliegenden Raum wird also die Lichtreaktion wieder rückgängig gemacht, so daß nicht nur bei Verdunkelung die von Sierp beschriebene, der Lichtwachstumsreaktion genau entgegengesetzte Reaktion ablaufen wird,

sondern auch in den vom Lichte nicht direkt betroffenen Plasmateilchen: das wäre dann die auf den Lichtreiz hin sofort einsetzende Gegenreaktion, Hand in Hand mit den fortwährend erfolgenden „Assimilations"vorgängen. Ein echter Gleichgewichtszustand kann sich dann auch nur in der äußerst dünnen bestrahlten Schicht einstellen, während im übrigen System allenfalls ein Dauerzustand eintritt, der sich mit jeglicher, auch der geringsten Veränderung, der Versuchsbedingungen ändern muß. Da solche Veränderungen in erster Linie durch das Versuchsobjekt selbst bewirkt werden, sind die Resultate des Individualversuches ganz anders zu werten als die des Massenversuches[1]). Die Hyperbelkurve des $i \cdot t = k$ Gesetzes, gewonnen aus den Zahlen nach einseitiger Belichtung von Dunkelkeimlingen, zeigt gegen die untere und obere Grenze hin Abweichungen, eben als Folge des Massenversuches. Bei pflanzlichen Objekten ist allerdings nicht so wie in der Tierphysiologie der Einzelversuch möglich, da ja der wahrnehmbare Erfolg, die Wachstumskrümmung, ziemlich langsam eintritt, langsam wieder zurückgeht, und dann schon wieder ein ganz anderer Gleichgewichtszustand eingetreten ist, andere Zellen gereizt werden müßten. Solche Versuche sind aber an Nerv-Muskelpräparaten anzustellen, wenn man das Präparat durch leichte Narkose in seinen Erregungsleitungsverhältnissen einem pflanzlichen System näherbringt. Dann zeigt sich aber, daß die Kurve nicht die Hyperbelform hat, sondern eine Logarithmenkurve ist (Verworn), weil hier die beim Hyperbelgesetz unberücksichtigt gebliebenen Momente der Stimmung, d. h. der Summationswirkung, der Ermüdung und der je nach Stärke der Reizung schneller oder langsamer eintretenden Erholung deutlich hervortreten. Auch für nichtlebende Systeme trifft ja das Bunsen-Roscoësche Gesetz nur innerhalb weiter Grenzen und nur dann zu, wenn jedesmal ein anderer Versuch zur Erlangung eines bestimmten Wertes herangezogen wird. Bestimmt man die Umsetzungen in der feuchten lichtempfindlichen Platte durch Untersuchung der Leitfähigkeitsänderung, so zeigt sich, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, wie Zeit und Intensität verteilt sind, sondern daß bei aufrechterhaltener Intensität und konstanter Zeit auch die Platte „Ermüdungserscheinungen" zeigt, welche vom Schwarzschildschen Gesetz beherrscht sind, das eine Erweiterung des Bunsenschen

[1]) Darauf weist auch nachdrücklich Bakhuyzen a. a. O. S. 97 hin.

darstellt. Um so einschneidender wird sich beim lebenden Objekt im Einzelexperiment die zeitliche und örtliche Verteilung der einwirkenden Energie und das Variieren der Intensität geltend machen. Wenn Sporangienträger von Phycomyces im Lichte gezogen und dann einseitig belichtet werden, krümmen sie sich nicht, während im Dunkeln gewachsene sehr starke positive Krümmungen zeigen werden. Ein sehr kurzer Lichtblitz wird das Plasma etwa eines Avenakeimlings anders beeinflussen als die andauernde Belichtung mit einer schwachen Lichtquelle, wobei der Keimling langsam weiterwächst und schließlich dauernd in diesem Gleichgewicht eingestellt bleibt. Das Hyperbelgesetz ist eben nur der Spezialfall der allgemeinen Gesetzmäßigkeit nach dem Anstreben eines dynamischen Gleichgewichtes. Deshalb läßt sich auch gerade an jenen tierischen Objekten das Hyperbelgesetz am besten demonstrieren, die am leichtesten zu ermüden sind wie die Netzhaut des Auges. Wenn das Sinusgesetz, wie Fitting gezeigt und Sachs schon vermutet hat, wirklich innerhalb solcher Grenzen gilt, so hat das eben nur den Grund, daß bei einer Ablenkung um einen Winkel die Wurzel schließlich auch in dieser Lage ihre Ruhelage findet, daher etwas ähnliches, wie man es als Ermüdungserscheinung ansprechen kann, die aber in Wirklichkeit das Erreichen einer optimalen Gleichgewichtslage vorstellt. Jeder Reizvorgang ist eben dadurch charakterisiert, daß lange vor jedem wahrnembaren Effekt, schon in den ersten Anfangsstadien, Summationswirkungen eine Rolle spielen, welche zu fortschreitender Ermüdung führen, die schließlich in Starre übergehen oder in einem neuen Gleichgewichtszustande rückgängig gemacht werden. An den Endpunkten der Hyperbel gehen aber Ermüdung und Starre so rasch ineinander über, daß brauchbare Experimentalwerte nicht mehr zu erlangen sind, und dasselbe ist auch bei plötzlicher Einwirkung starker Energie-Intensitäten, bei der Schockwirkung, der Fall.

So wie Zug (z. B. eines Fadens an der wachsenden Spitze eines Keimstengels) hemmend auf das Wachstum wirkt, so wird jede Energieform, in größerer Menge, als das in dem gegenwärtigen Zustande des Plasmas normal ist, dargeboten, hemmend auf die Reaktionen innerhalb der Plasmakolloide wirken, und zwar um so stärker, je näher dem Maximum. Dabei ist die Verteilung von Intensität und Zeit deshalb nicht gleichgültig, weil innerhalb gewisser Grenzen durch Ausbreiten der Gegenreaktion immerhin die Annäherung an einen neuen Gleichgewichtszustand (Adaptation) gewonnen werden kann.

Von Bakhuyzen wird auch die Veränderung im Dauerzustand des heterogenen Systems der photographischen Platte für die Ableitung des Empfindlichkeitsbegriffes herangezogen. Die Kurve, welche den Schwärzungsgrad als Funktion der Lichtmenge darstellt, ist eine Kurve mit abnehmender Steigung, man kommt eben bei Verfolgung der Umsetzungen in der Platte nicht zum Bunsenschen Gesetz, $i \cdot t = k$, welches ein Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes ist, sondern zur Schwarzschildschen Formel $i \cdot t^p = k$, wo p zwischen 0,8—0,95 liegt[1]). Durch eine Vorbelichtung ist eine photochemische Induktion von bestimmter Größe entstanden, und die folgende Nachbelichtung ergibt eine geringere Lichtempfindlichkeit der Platte gegenüber einer vorher nicht belichteten. Wir befinden uns eben hier auf einem Punkt der Abszisse, wo die Kurve bereits nicht mehr ansteigt. Aber insofern ist das Beispiel der photographischen Platte kein präzises, als durch die Belichtung hier ein Gleichgewicht geschaffen wurde, das nicht mehr reversibel ist, während es sich im Plasma um die Rückkehr auf den früheren Zustand handelt. Wenn wir früher von einer Gleichgewichtsverschiebung und von der Rückkehr in diesen Gleichgewichtszustand sprachen, so ist das eigentlich nicht präzise, da ja neue Prozesse einsetzen, die ihrerseits wieder mit chemischen Gleichgewichten zusammenhängen. Anschaulicher ist deshalb Bakhuyzens Vergleich mit der Tangentenbussole. Die Formel der Tangentenbussole ist $i = 10 \frac{r\,h}{2\,\pi n} \cdot \operatorname{tg} \beta = k \cdot \operatorname{tg} \beta$, wo n die Anzahl der kreisförmigen Windungen mit dem Radius r, die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus h, die Stromstärke in Amp. = i und β der Ausschlagswinkel der Nadel in Graden ist. Sind diese Größen konstant, dann bedeutet k eine für jedes Instrument gegebene Größe, gewissermaßen dessen Empfindlichkeit, indem dadurch der Ausschlag β für jede minimale Stromstärke größer oder kleiner wird. Wir können z. B. die hierdurch gegebene Empfindlichkeit des Instruments durch Vermehrung der Windungen vergrößern, aber sie ist eine Konstante, wenn die inneren (Windungsgröße und -Zahl) und äußeren (Erdmagnetismus) Bedingungen unverändert bleiben. Nennen wir nun einen Ausschlag von $^1/_2{}^0$ „eben sichtbar", dann hängt es von der „Empfindlichkeit" des Apparates ab, durch welche Stromstärke (Schwellenwert) dieser

[1]) Nach Handw.buch der Naturw. Jena 1912, VII „Photographie" (Goldberg), „Photochemie" (Weigert). Die Abhandlung von Schwarzschild ist unter dem Titel „Beiträge zur photographischen Photometrie" in den Publikationen der v. Kuffnerschen Sternwarte V, erschienen. Das Gesetz liegt dort in logarithmischer Fassung vor.

Ausschlag eben noch geliefert wird. Die Intensitätsschwelle i_0 hat also die Bildung des Ausschlages von $^1/_2{}^0$ bewirkt. Die Empfindlichkeit des Instruments ist dann konstant $\frac{^1/_2{}^0}{i_0}$. Allgemein kann man die Empfindlichkeit darstellen als $\frac{d\beta}{di}$ oder, da $i = k \cdot tg\,\beta$, als $\frac{d\beta}{di} = \frac{\cos^2\beta}{k}$. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß die Empfindlichkeit nicht nur von k, sondern auch vom Ausschlagswinkel β abhängt, so daß die Empfindlichkeit bei höherer Stromstärke kleiner wird. Bei kleineren Stromstärken wird der Ausschlag β proportional mit der Intensität wachsen, weil der tg kleinerer Winkel ungefähr mit dem Winkel selbst proportional zunimmt, aber bei größeren Ausschlägen wächst tg des Winkels stärker als der Winkel selbst, so daß bei stärkerer Stromstärke der Ausschlag in geringerem Verhältnis wächst als die Stromstärke. Wenn wir die Ausschläge β als Funktion der Stromstärke graphisch darstellen, erscheint eine Kurve, die anfangs fast geradlinig läuft, aber allmählich immer weniger steil ansteigt und schließlich mit der Abszisse parallel verläuft. In der Gleichung $\frac{d\beta}{di} = \frac{\cos^2\beta}{k}$ nähert sich die Empfindlichkeit mit $\beta = \frac{\pi}{2}$ (für $i = \infty$) Null (praktisch ist schon früher kein sichtbarer Ausschlag mehr entstanden). Der Neigungswinkel α der so vorgestellten Kurve ist also ein Maß für die Empfindlichkeit, die durch $tg\,\alpha = \frac{\cos^2\beta}{k}$ dargestellt, sich mit der Stromstärke ändert. Die durch n, r, h als äußere und innere Faktoren bedingte allgemeine Empfindlichkeit, dargestellt durch $\frac{1}{k}$ (wenn die Stromstärke von 0—di, der Ausschlag von 0—dβ wächst, für cos lim 0 = 1) nennt Bakhuyzen die Empfindlichkeit für absolute Werte (Nullempfindlichkeit). Aber außerdem ist noch die von der verwendeten Stromstärke abhängende Empfindlichkeit zu unterscheiden, die bei geringen Stromstärken am größten, bei höheren kleiner und bei den höchsten Null ist. Sie wird sich also im Versuch nach der Stromstärke ändern; je größer i ist, desto geringer wird sie; sie ist eine Empfindlichkeit für Stromstärkedifferenzen. Beträgt diese Stromstärke zunächst i mit einem Ausschlag β, und bestimmen wir dann den Schwellenwert für den „eben sichtbaren" Ausschlag von $^1/_2{}^0$, so scheint sich das Instrument selbst verändert zu haben, es ist scheinbar

für absolute Stromstärken „weniger empfindlich" geworden, in Wirklichkeit hat die Unterschiedsempfindlichkeit bei dieser höheren Stromstärke abgenommen. Auch bei der vorbelichteten Pflanze hat sich scheinbar die Nullempfindlichkeit verändert, während nur die Unterschiedsempfindlichkeit abgenommen hat, denn wir stehen infolge der Vorbelichtung auf der Abszisse weiter rechts. Bei der Tangentenbussole ergibt sich als Konsequenz der Differenz in den Stromstärken i_2—i_1 eine Differenz der Ausschläge f (i_2)—f (i_1), bei der Pflanze infolge der Differenz der an Vorder- und Rückseite einstrahlenden Lichtmenge x_v—x_d eine Verschiedenheit der Wachstumsverzögerung f (x_v)—f (x_d), woraus die Krümmung resultiert. Die „Stimmungshöhe" ist danach nichts anderes als die betreffende Stelle auf der Abszisse der Wachstumsverzögerungskurve. „Diese Stimmung ist also keine Veränderung der Nullempfindlichkeit, sondern ein Ausdruck für die Unterschiedsempfindlichkeit. Wir müssen also die Empfindlichkeit an einer bestimmten Stelle der Abszisse der Empfindlichkeit, als Eigenschaft betrachtet, gegenüberstellen. Ebensowenig wie sich eine Tangentenbussole bei hohen Stromstärken verändert, so wenig verändert sich eine Pflanze nach Vorbelichtung; das einzige, was sich verändert, ist die Zunahme des Effektes bei derselben Zunahme des Reizes. Die Konstante k der Tangentenbussole bleibt stets gleich; ebenso bleiben die Faktoren, welche die Nullempfindlichkeit der Pflanze bestimmen, konstant" (Bakhuyzen). Die Empfindlichkeit der Pflanze ist also nicht als Gleichgewicht aufzufassen, das durch Licht gestört werden muß, damit eine Reaktion eintrete, denn ein solches Gleichgewicht besteht nicht, das Licht wirkt unter allen Umständen als Reiz, nur die größere oder geringere Neigung der Verzögerungskurve ist für phototropische Empfindlichkeit maßgebend, auch bei leblosen Systemen nimmt der Effekt nicht in direkter Proportionalität mit dem Agens zu, sondern z. B. mit dem Logarithmus der n-ten Potenz desselben. In allen diesen Fällen sinkt die Neigung bei stärkerer Einwirkung, vermindert sich die Unterschiedsempfindlichkeit. Bakhuyzen hat auch den Verlauf der Wachstumsverzögerungskurve[1]) studiert und gefunden, daß sie von 0—100 MKS. fast geradlinig (sicher nicht logarithmisch) verläuft, über 100 MKS. sinkt die Neigung stark, zwischen 300—800 MKS. ist der Verlauf ungefähr logarithmisch, erreicht ungefähr bei 1600 MKS. ein Maximum und sinkt von da ab, aber weniger stark als der

[1]) Aus den Zahlen von Arisz a. a. O.

vorherige Anstieg betrug[1]). Dadurch kann das Auftreten negativer Krümmungen bei höheren Lichtintensitäten erklärt werden, abgesehen davon, daß ja die Gegenreaktion, welche der ursprünglichen Wachstumsreaktion folgt, die bei niederen Intensitäten eintritt, eine gegensätzliche Krümmung hervorrufen muß.

Mit Rücksicht auf die durch Reize im Plasmakolloid hervorgerufenen Veränderungen, welche offenbar in einer mehr oder weniger reversiblen Strukturverlagerung bestehen, ist es von Interesse, daß Tröndle[2]) bei seinen Untersuchungen über Veränderung der Plasmapermeabilität durch Licht, festgestellt hat, daß diese anfänglich mit konstanter Geschwindigkeit zunimmt, bis die Gegenreaktion einsetzt. Wir haben schon auf S. 184 auf die Wichtigkeit dieser Untersuchungen hingewiesen und die Kurven Tröndles auf Abb. 24 und 25 wiedergegeben. Die Werte derselben sind mittels der plasmolytischen Methode gewonnen, deren Anwendbarkeit von Fitting mit Recht einer Kritik unterzogen wurde, indessen berührt das wohl die gewonnenen Zahlengrößen, nicht aber die aus vielen übereinstimmenden Werten erkannten Gesetzmäßigkeiten. Auf die Ordinate wurden die Permeabilitätskoeffizienten μ in Prozenten der Anfangspermeabilität, auf der Abszisse Lichtintensitäten (Entfernungen der gleichen Lichtquelle von dem Versuchsobjekt, abgeschnittenen Zweigen von Buxus sempervirens rotundif., von dessen Blättern je eines halbiert wurde, wobei die eine Hälfte vor, die andere nach dem Versuch zur Permeabilitätsbestimmung diente) aufgetragen. In der Nähe der Lichtquelle zeigte sich also (Abb. 24) Abnahme der Permeabilität, weiter weg Abnahme, dann Indifferenz und darauf immer stärker werdende Zunahme bis zu einem Optimum; dann Schwächerwerden der Zunahme, Indifferenz und immer stärker werdende Abnahme. Belichten wir mit hoher Intensität, die bei längerer Einwirkung negative Reaktion auslöst, durch kurze Zeit, so ist die Reaktion

[1]) Die Folge jedes Reizes und der dadurch bedingten Störung des plasmatischen Gleichgewichtes ist eine Herabsetzung der spezifischen Erregbarkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses, welcher nach Störung des Gleichgewichtes das System in einen neuen Gleichgewichtszustand bringt, wird anfangs sehr groß sein und dann mit Zunahme der Intermediär-Stoffwechselprodukte immer kleiner werden. Der zeitliche Verlauf muß daher in diesem Stadium einer Logarithmenkurve entsprechen, d. h. die Reaktion nach einer Störung des Gleichgewichtes wird anfangs schnell, dann immer langsamer erfolgen, je mehr lebendige Substanz wiederhergestellt wurde. Die spezifische Gestalt und reine Form der Logarithmenkurve läßt sich jedoch nicht experimentell feststellen, denn durch den prüfenden Reiz würde die Erregbarkeit von neuem herabgesetzt.

[2]) A. Tröndle, Jahrb. f. wiss. Bot. **48**, 171 (1910).

positiv, in allen Intensitäten, soweit sie überhaupt eine Reaktion auslösen, tritt zuerst positive, in höheren Intensitäten später negative Reaktion ein, aber die Schwingung setzt sich fort, bis sie schließlich ausklingt. Von hohem Interesse mit Rücksicht auf den stoffwechselphysiologischen Charakter der Reizvorgänge, bezw. mit ihrer Zurückführung auf Wachstumsvorgänge sind die Kurven auf Abb. 25. Wir sehen, daß die Kardinalpunkte der früher dargestellten Kurve vom Winter gegen den Sommer zu in immer höhere Lichtintensitäten verschoben werden, wodurch sich die ganze Kurve immer mehr gegen die Quelle zu verschiebt. Nach längerer Belichtung mit höheren Intensitäten zeigt sich Abnahme, in den mitteren Zunahme, in den geringeren wieder Abnahme der Permeabilität. Die Blattzellen reagieren auf gleiche äußere Bedingungen also im Frühling anders als im Sommer, die „Lichtempfindlichkeit" d. h. der Zustand des Plasmas ist im Sommer ein anderer als im Winter, wir sehen hier einen rhythmisch verlaufenden Vorgang genau so wie der Rhythmus der Vegetation selbst und die Beeinflußbarkeit dieses Rhythmus durch Reizvorgänge. Tröndle beobachtete aber auch schon den Einfluß der Dunkelheit auf die Permeabilität; schon eine Verdunkelung von 10 Minuten setzt die Permeabilität stark herab, auch hier korrespondiert die Dunkelreaktion genau mit der Lichtreaktion, ist um so stärker im entgegengesetzten Sinne, je stärker diese war und umgekehrt. Wir finden in diesen Versuchen den Ausdruck dafür, daß die durch Reize beeinflußbaren Wachstumsvorgänge in erster Linie eine Funktion des plasmatischen Dispersionszustandes sind (der Plasmaviskosität), Hydratations- und Dehydrierungsvorgänge dürften die erste Phase der Zellwandneubildung darstellen, und so kann die Turgeszenz der Zellen unter sonst gleichen Verhältnissen ein Maß dafür abgeben. Daß die ersten Stadien der Krümmung mit ungleicher Dehnung der Zellwände in den antagonistischen Flanken zusammenhängen, stellte ja ebenfalls Tröndle[1]) für die geotropische Krümmung fest. Unserer Vorstellung nach gehen diese Wasserverschiebungen durch Stoffwechseländerungen hervor, welche sich in der normalen Dissimilation der Plasmastoffe, auf Reize hin ergeben. Mit Rücksicht darauf sind auch die Versuche von Borowikow[2]) von Interesse, welcher fand, daß eine Förderung des

[1]) A. Tröndle, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **62**, 371 (1917); s. a. K. Kerstan, Beitr. z. Biol. d. Pfl. **9**, 163 (1909).

[2]) G. A. Borowikow, Bioch. Zschr. **48**, 230 (1913), ferner K. Stern, Zschr. f. Bot. **11**, 561 (1919).

Pflanzenwachstums durch Säuren (und zwar nicht nur durch das H-ion, sondern auch den andern Säurebestandteil) in vollkommener Analogie zum Hydratationsprozeß durch Säuren bei Kolloiden stattfinde, und daß gelegentlich bei überhandnehmender Säurewirkung Lähmung und Tod infolge Denaturierung von Plasmabestandteilen erfolge[1]). Die Dunkelheit steht auch in ursächlicher Beziehung zum Abklingen des durch den Lichtreiz hervorgerufenen Zustandes und zum autotropischen Wiederaufrichten des gekrümmten Organs. Bekanntlich richtet sich die Pflanze nach der Belichtungskrümmung im Dunkeln nach einiger Zeit wieder auf, und zwar erreicht jede Zone ein Maximum der Krümmung und richtet sich dann wieder auf; da die Krümmung aber eine Folge des ungleichen Wachstums der beiden Flanken darstellt, bezieht sich das auf die Wachstumsänderung, welche also zunächst in jeder Zone bis zu einem Maximum zunimmt und dann wieder zurückgeht. Nun ist ja aber die positive Krümmung durch eine an der Vorderseite größere Wachstumsverzögerung hervorgerufen worden, demnach muß nunmehr an der Vorderseite eine größere Wachstumsbeschleunigung eintreten und zwar im selben, aber im ganzen entgegengesetzten Verhältnis wie früher, bis die normale Wachstumsgeschwindigkeit wieder erreicht ist[2]). Je nach den Verhältnissen wird die Amplitude der Schwingung, also ihre Dauer und ihr Ausschlag und demnach die Lage des Minimums und Maximums der Wachstumsgeschwindigkeit verschieden sein; dazu kommt noch die Interferenz mit dem autonomen „Verdunkelungs“prozeß. Je stärker die Reizmenge, je stärker und ausgedehnter also die Veränderungen in den Zellkolloiden sind, je mehr Zonen also an der Reizreaktion teilnehmen, desto länger wird auch die Herstellung des früheren Zustandes dauern, da die Gegenreaktion um so stärker ist. Wenn wir zu sagen pflegen, daß die Leitung des Reizes von der Spitze basalwärts stattfindet, so ist das der Ausdruck dafür, daß die erwähnten Wachstumsverschiedenheiten in der Spitzenzone zuerst auftreten, weil die hochkolloiden Spitzenzellen der prä-

[1]) Daß die Vorgänge der Plasmakoagulation in engster Beziehung zu den Verhältnissen der Permeabilität der Neutralsalze stehen, daß also ein ausgesprochener Parallelismus zwischen Giftwirkung und Permeabilität besteht, wobei aber ebenso wie bei den Säuren beide Ionen des Salzes beteiligt sind, behandelt eine interessante Arbeit von H. Kahho (Bioch. Zschr. **117**, 87, **120**, 125 [1921]). Alle Einflüsse auf die Permeabilität kommen dann auch bei der Giftwirkung zum Ausdruck.

[2]) Man findet diesen Standpunkt schon in E. Pringsheim, Die Reizbewegungen der Pflanzen, Berlin 1912, S. 44, sehr klar zum Ausdruck gebracht.

destinierte Ort für jene Stoffwechselveränderungen darstellen, hier zuerst ihr Maximum erreichen, hier also zuerst die Krümmung eintritt, worauf in genau demselben Sinne auch die Gegenreaktion abläuft, hier also die Krümmung zuerst wieder zurückgeht. Wir werden wohl im allgemeinen annehmen dürfen, daß die veränderten Wachstumsverhältnisse in jeder Zone gleich lange andauern; ihr Maximum erreicht die Wachstumsverminderung bei ca. 1400 MKS. und geht dann in die Beschleunigung über. Jedenfalls ist der Vorgang des Autotropismus von komplizierter Art, kommt nicht allein durch Reversibilität der Lichtwachstumsreaktion, sondern wohl auch durch den autonomen Reiz des Dunkelprozesses zustande; und schließlich hat Vogt gefunden, daß die Endlänge der Koleoptilen um so geringer ist, mit je stärkerer Lichtintensität die Pflanzen von oben bestrahlt worden waren. Dieser Einfluß des Lichtes auf die große Wachstumsperiode wird interferierend mit den beiden anderen Vorgängen als Resultat die autotropische Rückkrümmung liefern. Auch Tröndle hat ja den Einfluß der Verdunkelung auf die Permeabilität festgestellt und gefunden, daß die negative Reaktion nicht gleich schnell mit der positiven verläuft, daß also zunächst nicht ein neuer Gleichgewichtszustand sich einstellt: Die Resultierende läuft also nicht parallel zur Abszisse, sondern schneidet dieselbe, womit das ursprüngliche Gleichgewicht nach entgegengesetzter Richtung überschritten wird, ein Prozeß der Überschreitung und Regulierung, der pendelschwingungsartig und langsam abklingt.

Bei der Beurteilung der Reversibilität der im Licht sich abspielenden Vorgänge liegt es nahe, auf analoge Prozesse in nichtlebenden Systemen hinzuweisen, welche als phototrope Zustandsänderungen bezeichnet werden. Stobbe[1]) hat gezeigt, daß die Fulgide, alkylierte oder arylierte Bernsteinsäurederivate, unter Umständen bei der Belichtung mit weißem Licht sich derart verändern, daß aus dem leuchtend orange oder purpurrot gefärbten Farbstoffe dunkelbraune Stoffe entstehen, die sich im Dunkeln wieder zum ursprünglichen Fulgid umformen. Diese phototropen Zustandsänderungen können sehr häufig hintereinander, aber nicht unbegrenzt lange durchgeführt werden, denn der braune Farbenton des umkehrbaren Fulgids wird schließlich bei wiederholter Bestrahlung immer heller, und endlich geht aus dem braunen um-

[1]) Stobbe, Zschr. f. angew. Chem. **21** (1908), Ann. d. Chem. **359** (1908), **380** (1911).

kehrbaren Fulgid das licht- und dunkelstabile farblose hervor. Bei Belichtung der Fulgide laufen also zwei Reaktionen parallel, und die reversible wird schließlich zu einem irreversiblen Vorgang. Wenn das Licht aus dem glänzend gelben Fulgid eine isomere braune Substanz von derselben chemischen Zusammensetzung schafft, so leistet es chemische Arbeit, indem es aus dem dunkelstabilen Stoff A den lichtstabilen, aber dunkellabilen Stoff B schafft, der im Dunkeln die in ihm aufgespeicherte Energie unter Rückverwandlung in A wieder abgibt. Verhüllt man die Hälfte des orangegelben Pulvers dauernd (I) und bestrahlt die andere Hälfte z. T. mit weißem (II), z. T. mit blauem Licht (III), so verdunkelt sich auf III die Farbe bis zum tiefsten Schwarzbraun, II wird hellbraun. Blaues Licht erzeugt also stärkere Wirkung als weißes, als ob im weißen Lichte retardierende Komponenten vorhanden wären. Das durch weißes und blaues Licht phototrop „erregte" Fulgid auf II und III wird durch rotes und gelbes Licht ebenso wie durch Dunkelheit zu dem ursprünglichen orangeroten Fulgid aufgehellt, unter diesen Bedingungen besteht also zwischen I, II und III kein Unterschied. Die kurzwelligen Strahlen bewirken also, daß das stabile System in das energiereichere labile System übergeht, im Dunkeln kehrt sich der Prozeß um, der Anfangszustand wird wiederhergestellt, ebenso wie die langwelligen Strahlen katalytisch den Übergang der labilen in die stabile Form beschleunigen. Ob das mehr als eine Analogie bei Betrachtung der phototropischen Erscheinungen ist, ob auch hier lichtkatalytische Vorgänge sich vollziehen, die Wachstumsdifferenzen auslösen, muß vorläufig dahingestellt bleiben, denn wenn wir es auch sicher bei vitalen Systemen mit lichtempfindlichem Material zu tun haben, dürfen wir nicht vergessen, daß es noch andere reversible Vorgänge gibt. Wir haben schon S. 75 auf die große Lichtempfindlichkeit der Pflanzenzelle hingewiesen und erwähnt, daß die Wirkung der einzelnen Lichtfarben bei phototropischen Erscheinungen mit der auf das Wachstum übereinstimmt, daß also dieselben Faktoren, welche die Wachstums*periode* beeinflussen, auch bei der Veränderung der Wachstums*geschwindigkeit* eine Rolle spielen, wenn wir auch sehen, daß sich der Unterschied der Wellenlänge beim Phototropismus stärker bemerkbar macht, als bei der Hemmung des Längenwachstums, so daß dunkelrotes Licht, das kaum noch Phototropismus hervorruft, das Wachstum noch merklich beeinflussen kann (E. *Pringsheim* a. a. O.).

Wenn wir anzunehmen haben, daß mehr oder weniger jeder Reiz dadurch wirksam ist, daß er Veränderungen in der Wachstumsgeschwindigkeit hervorruft, so müssen wir zum mindesten aus der Nichtsummierbarkeit mancher Reize schließen, daß sie in verschiedener Weise oder an verschiedenen Stellen angreifend, das gleiche Resultat bewirken. Während die Umordnung und Neuschaffung von Plasmateilchen einen endoenergetischen Prozeß vorstellt und demgemäß durch kurzwellige Strahlen ins Leben gerufen werden muß, werden wir den Dunkelprozeß schon deshalb als einen gewissermaßen im Elastizitätsausgleich von selbst erfolgenden und weniger als einen autonomen Prozeß betrachten können, weil wir ja wissen, daß langwellige Strahlen hauptsächlich exotherme Vorgänge beschleunigen.

Wenn bei der Assimilation der grünen Pflanzenzelle die langwelligen Strahlen wirksam sind, so ist dafür eben die Besonderheit im physikalisch-chemischen System des Chloroplasten maßgebend. Aber auch hier sehen wir, wie die Pflanzenzelle unter allen Umständen ein photochemisches System vorstellt, einerseits eingestellt auf die Speicherung von Substanz und Sonnenenergie (Assimilation), andererseits auf die Umwandlung und wechselnde Verwendung im Baustoffwechsel unter Äußerung von Bewegungsenergie (Reizstoffwechsel als überwiegender Teil der Dissimilation). Es ist selbstverständlich, daß die Pflanzenzelle hauptsächlich auf die beiden Reizquellen des Lichtes und der mechanischen Energie eingestellt sein wird, ebenso wie auf die Einwirkung von chemischen Stoffen, auf welche aber schließlich alle Reize zurückgeführt werden können. Denn diese Reizquellen treffen die Pflanzenzelle immer und überall in der Natur, während andere Reizeinflüsse immerhin zurücktreten.

Der Einfluß der Schwerkraft. Es ist auf Grund der Ergebnisse, welche im Gebiete der Lichtreizbarkeit gewonnen wurden, naheliegend, auch für die anderen Reizeinflüsse eine direkte Einwirkung auf die Wachstumsfaktoren der Zelle anzunehmen, und ganz sicher gilt das nach den Erfahrungen von Sierp für Stoß und Schüttelbewegung. Von den mechanischen Reizanlässen soll uns hier nur die Wirkung der Schwerkraft beschäftigen, ihre Wirkungen sind im Pflanzenreich überaus verbreitet, schon deshalb, weil die Gravitation wegen ihrer Unveränderlichkeit ein Hauptorientierungsmittel für die Lebewesen abgibt. Daß es sich nicht um eine direkte Wirkung der Schwerkraft auf das Wachstum der Zelle handeln kann, liegt wohl auf der Hand, sondern daß ein

Druck oder Zug im Plasma jene reversible Deformation der Struktur hervorruft, welche die betreffende Wachstumsänderung zur Folge haben. Auf die Möglichkeiten, die hierbei in Betracht kommen, namentlich auf die eventuelle Wirksamkeit von schweren Zellkörperchen werden wir noch zu sprechen kommen, indessen ist mit Rücksicht auf die so leichte Verschiebbarkeit der Kolloidstrukturen im Plasma die Vorstellung von Linsbauer[1]) am einleuchtendsten, nach welcher unter dem Einflusse der Schwerkraft in dem kolloiden Maschengerüst der Zelle auch ohne Intervention schwerer Körperchen an sich Spannungen (zwischen Dispersionsmittel und dispersen Phasen) sich ergeben könnten, welche die Veranlassung zur Reizreaktion sind. Solche Spannungen, Verschiebungen in der Wasserverteilung, werden die Grundlage für die Neuorientierung und späterhin Neubildung jener plasmatischen Bestandteile bilden, die für die Zellbildung in Betracht kommen. Gelegentlich hat man sich wohl diesen Druck allzu grob-mechanisch vorgestellt, wie bei Kohl[2]), Tondera[3]), Mazé[4]). Wie fein der Mechanismus der Wasserverteilung bei Druckreizung funktioniert, hat Ewald[5]) bei Versuchen an der postmortalen Trübung der Augenlinse festgestellt, die dann von anderer Seite noch erweitert wurden (es konnte gezeigt werden, daß die trübe Linse bei schwachem Druck klar wurde, eine Phase, die bei Aufhören des Druckes wieder zurückgeht); indessen kann es sich, worauf ja schon wiederholt hingewiesen wurde, bei Reizprozessen nicht nur um Wasserverschiebungen als letzte Ursache der Wachstumsänderungen handeln, sondern um eine Veränderung des Stoffwechselablaufes.

Für jede Theorie des Geotropismus spielt die Berücksichtigung von Druckunterschieden eine Rolle, die im Innern des Organs oder der Zelle selbst liegen; es ist daher von Interesse, jene Fälle zu betrachten, wo man bei nichtlebenden Systemen chemische Umsetzungen und Änderungen durch Druckwirkung hervorrufen kann, und zu untersuchen, wie weit sich diese Druckwirkungen mit jenen im Organismus wirkenden vergleichen lassen. Bei reinen verdünnten Lösungen wird die chemische Reaktion durch mechanischen

---

[1]) K. Linsbauer, Flora 97, 296 (1907).

[2]) F. G. Kohl, Die Mechanik der Reizkrümmungen, Marburg 1894.

[3]) F. Tondera, Über den geotropischen Vorgang in orthotropen Sprossen, Krakau 1911.

[4]) P. Mazé, Ann. Inst. Past. 30, 117 (1916).

[5]) J. K. Ewald, Arch. f. d. ges. Physiol. 72, 9 (1898) nach Zwaardemaker, Erg. d. Physiol. 5, 143 (1906).

Druck selbst zu vielen tausenden Atmosphären oder durch ungeheuere Fliehkräfte nicht alteriert werden, weder im Sinne einer Beschleunigung noch einer Verzögerung. Dagegen zeigt sich der Vorgang der Kristallisation durch Druckwirkung beschleunigt. Was aber für den Organismus und die Beeinflussung seiner Reaktionen besonders in Betracht kommt, ist die große Oberflächenentwicklung durch den zelligen Aufbau, wie sie sich auch bei Holundermark, organischen Schäumen, fein verteilter Kohle usw. zeigt[1]). Hier sehen wir die Reaktionen durch die geringsten, auch durch mechanische Beeinflussungen stark beschleunigt, und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Oberflächenentwicklung auch im Zellsystem die Ursache ist, weshalb schon sehr geringe Druckwirkungen weitgehende chemische Veränderungen nach sich ziehen. Es ist ähnlich, wie das tausendfältige Kammersystem die Druckwirkung der Wurzel so verstärkt, daß sie schließlich Felsen zu sprengen imstande ist. Natürlich wird man nicht annehmen, daß die erste der Druckwirkung folgende Veränderung schon eine chemische, sondern eine Änderung der Oberflächenspannung und Viskosität sein wird. Jede Viskositätsänderung ist ja gleichzeitig eine Änderung der Oberflächenentwicklung. Innerhalb der Zelle und aller Zellen eines Gewebes herrscht theoretisch ein Dauerzustand, den man als stationäres Gleichgewicht ansprechen kann, wobei nach außen hin keine Arbeit geleistet wird. Durch Zufuhr von Energie oder Substanz wird dieses Gleichgewicht gestört, ebenso wie etwa das chemische Gleichgewicht einer Lösung durch Zufuhr von elektrischer oder von Strahlungsenergie oder durch Diffusion gestört werden kann. Dadurch ist in lebenden und nichtlebenden Systemen vermittels sehr verschiedener Energieformen der Anstoß zu den eventuell gleichen chemischen Umsetzungen gegeben. Die chemischen Umsetzungen werden dann zu Stoffwechseländerungen, unter Umständen zur Anhäufung bestimmter Stoffwechselprodukte führen. Daß die Änderung der Oberflächenspannung dabei in Frage kommt, ist wieder aus den in allen Fällen statthabenden Permeabilitätsänderungen zu erkennen und aus der Tatsache, daß die Permeabilität außerordentlich labil ist und durch die verschiedensten Einflüsse verändert wird; u. a. genügen bei geeigneten Objekten außerordentlich geringe Druckwirkungen, um schon sichtbare Änderungen im Plasma einerseits hervorzurufen, andererseits um

[1]) O. Warburg, Über die Wirkung der Struktur auf chemische Vorgänge in den Zellen, Jena 1913 und Erg. d. Physiol. 14, 253 (1914).

Permeabilität und Viskosität zu ändern. Es sei an die bekannten Untersuchungen von Lepeschkin[1]) erinnert, wo Spirogyrafäden unter dem Deckglas ganz leicht gedrückt wurden, und daraufhin in dem vorher vollständig hyalinen Plasma Granulationen einige Zeit hindurch auftraten, die Entquellungsvorgänge andeuteten; während dieser Zeit war auch die Farbstoffaufnahme geändert, und schließlich ließ sich dieser Zustand durch Auswaschen und weiteres vorsichtiges Behandeln der Spirogyra rückgängig machen. Alle Sole (z. B. Agar) zeigen als Reaktion auf Druck hin Zustandsänderungen wie Änderung der Leitfähigkeit, Viskositätsänderung, Änderung in der Oberflächenspannung, Änderung der Lichtbrechung, dem Prinzip nach Phänomene der gleichen Art, die nach Aufhören des Druckes wieder zurückgehen.

Mehr als bei anderen Reizeinflüssen finden wir, daß, wenigstens im vielzelligen Organismus, das Korrelationsphänomen eine große Rolle spielt. So kann das geotropische Verhalten von Wurzel, Stamm und Blättern sich verändern (umgestimmt werden), wenn ein Eingriff in den Gesamtorganismus erfolgt: Abschneiden des Gipfelsprosses veranlaßt ein Aufrichten der Seitensprosse, Abschneiden der Hauptwurzel ein Seitwärtskrümmen der Nebenwurzeln. Den Gegensatz zwischen Stamm und Wurzel, also die positive resp. negative Krümmung, wie sie sich normalerweise zeigt, müssen wir als gegeben hinnehmen und zur Basis der Erklärungsversuche machen. Wird eine Wurzel, die ihre relative Ruhelage in der Vertikalen hat (es kann ja auch jede andere Richtung zur „Ruhelage" werden), horizontal gelegt, so krümmt sie sich nach abwärts. Die primären Vorgänge müssen Druckwirkungen sein und zwar Druckwirkungen von enormer Feinheit, die aber doch deutlich genug sind, um nachher eine Reaktion auszulösen. Die Druckwirkung wird offenbar an der Unterseite am größten sein, denn hier ist ja der Druck völlig im Querschnitt der dort gelegenen Zellen wirksam, und dieser relativ gesteigerte Druck führt zu einer an dieser Stelle sich ergebenden Wachstumsbeeinflussung (Hemmung). Die übrigen Flanken, vor allem die Oberseite, bleiben dabei unberührt und wachsen unbeeinflußt weiter: daher muß eine positive Krümmung entstehen. Wird dieser Druck aber allseitig zur Wirkung gelangen, wie das auf dem Klinostaten geschieht, bei einer Drehung des Organs senkrecht oder parallel zur Achse, dann bleibt jede Krümmung aus. Aber auch hier muß

[1]) W. Lepeschkin, Ber. d. d. bot. Ges. 28, 97 (1910).

auf jeden Fall eine Tonuserhöhung[1]) Platz greifen, denn nur dann kann das nachher zu einer Ruhelage führen. In dieser Weise erklärt sich die positive Krümmung normalerweise und das Krümmen in der Richtung der Fliehkraft beim Rotieren. Im Prinzip das gleiche, doch der Form nach entgegengesetzt, finden wir beim Stengel. Es ist gewiß auffallend, daß die geotropische „Stimmung" so außerordentlich leicht umgestimmt werden kann, z. B. durch einseitige Sauerstoffzufuhr, Wärme, Licht, chemische Reize usw., aber gerade dieser Umstand deutet darauf hin, daß außerordentlich geringe Druckdifferenzen auch hier das Maßgebende gewesen sein müssen[2]) und die hierdurch ausgelösten primären und sekundären Prozesse durch wirksamere Energien als Druck überholt werden können, denn die Interferenzwirkung wird ja immer zugunsten des sekundären Reizes ausfallen. Wird eine sich krümmende Wurzel schräg auf Wasser aufwachsen gelassen, so krümmt sie sich aërotropisch empor, bis sich neuerdings eine Differenz eingestellt hat und der Geotropismus wieder überwiegen kann: dadurch kommt es zu wellenförmigen Krümmungen. Mit Rücksicht auf diese Erklärung ist der Versuch von Sachs interessant, in welchem ganz leichtgewelkte Wurzeln, einseitig auf Wasser gelegt, sich derartig schnell emporkrümmen, daß der Vorgang mit freiem Auge verfolgt werden kann. Im Prinzip der gleichen Erklärung zugänglich ist der „Geotropismus" der Traubeschen Zelle, der Leducschen Figuren usw., die sich „negativ geotropisch" aufrichten, bis sie an die Oberfläche anstoßen, dann umkehren und in vielen Fällen sich entweder an der Oberfläche verbreiten oder jetzt „positiv" nach abwärts wachsen. Man muß sich aber hüten, in diesen Fällen eine physiologische Übereinstimmung finden zu wollen, wo doch nur eine äußerliche physikalische Analogie vorliegt. Wie leicht auch namentlich bei älteren Keimlingen der Wassermechanismus zu beeinflussen ist und dann Reizvorgänge vortäuscht, ersehen wir ja aus den schönen Versuchen von P. Stark[3]), in welchen beim Streichen von Keimstengeln unter Umständen neben

[1]) Unter Tonus versteht Miehe den „spezifischen Erregungszustand der Pflanze, ihre Spannung, d. h. den bestimmten, durch die äußeren und inneren Reize bedingten Gleichgewichtszustand der Pflanze, der in jedem Zeitmoment ihre Reaktionsweise einem gerade studierten primären Reiz gegenüber bestimmt".

[2]) Wie außerordentlich geringe Lichtdifferenzen auch von der Pflanze perzipiert werden können, zeigen die Untersuchungen von H. v. Guttenberg, Ber. d. d. bot. Ges. **39**, 101 (1921).

[3]) P. Stark, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 266 (1917).

den Kontaktkrümmungen auch Welkungskrümmungen entstehen, hervorgerufen durch oberflächliches Abreiben der Wachsschicht, wodurch schon Transpirationssteigerungen bis zu 100 % sich ergaben. Dabei sinken die Keimlinge schlaff um, so daß man sie für abgestorben halten könnte, aber je nach der Luftfeuchtigkeit richten sie sich früher oder später wieder auf. Eine halbe Stunde nach dem Experiment erschlaffen sie, nach einer Stunde sind sie im Dampfraum, über Nacht an der Luft wieder völlig gerade und turgeszent. Einen ähnlichen instruktiven Versuch hat schon, wie erwähnt, Sachs[1]) angestellt. Läßt man nämlich eine sehr weiche Wurzel solange transpirieren, daß sie, ohne Schädigung der Lebensfähigkeit, fast ans Verwelken kommt (sie läßt sich dann um einen Holzstab wickeln) und legt sie nun horizontal, so sinkt sie rein passiv abwärts. Legt man sie aber mit der Hälfte auf die Oberfläche des Wassers, so krümmt sie sich augenblicklich aufwärts (anscheinend negativ), so daß sie innerhalb weniger Minuten um 45° gegen die Horizontale nach aufwärts gerichtet ist. Das Phänomen ist natürlich ebensowenig ein Reizphänomen wie die Schleuderbewegungen der Samen, der sich wiederherstellende normale Quellungszustand erzeugt einen Überdruck im Innern des Organs als Ursache der Krümmung. Es ist ähnlich wie wenn durch hygroskopische Dämpfe wie NH_3 oder HCl Wasser in den Kolben gepreßt wird, in dem sich diese Dämpfe befinden, ein rein mechanisches Phänomen, erzeugt infolge des durch die Wasserbindung verminderten Luftdruckes im Kolben. Wird aus einem allseitig gleichmäßig reizbaren Stengelglied mit interkalarem Wachstum oder langgestreckter Wachstumszone ein Streifen herausgeschnitten und mit der breiten Fläche horizontal aufgelegt, so tritt keine Krümmung ein, wohl aber wenn die Lamelle mit der Schmalseite horizontal gelegt wird; auch hier sind es sehr kleine Gewichtsresp. Druckdifferenzen, welche zu einer Krümmung führen. Wir können also annehmen, daß auch im Plasma selbst die Verschiebung der Wasserverteilung und die daraus folgende Reaktionskette in außerordentlich feiner Abstufung auf sehr geringe mechanische Einflüsse hin stattfinden wird.

Als erster hat Noll[2]) den Versuch gemacht, die Richtungsbewegungen sämtlicher Organe durch einen den tierischen Statolithen analogen Apparat zu erklären, welchen er z. B. auch in

---

[1]) J. Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Leipzig 1882.

[2]) J. Noll, Über heterogene Induktion, Leipzig 1892; Jahrb. f. wiss. Bot. **34** (1900).

plagiotropen Organen wirkend voraussetzt. Zum Unterschied von Haberlandt, der spezifische schwere Körperchen annimmt, setzt Noll keine spezifische Struktur voraus, sondern verlegt die Reaktionsweise in den Aufnahmeapparat für den Schwerkraftreiz selbst. Haberlandts Statolithenapparat ist zur Perzeption des Schwerereizes wirksam auf Grund seiner Organisation als Apparat, empfinden muß ihn das Plasma, und die verschiedene Reaktion ist zurückzuführen auf das verschieden empfindliche Plasma. Noll dagegen nimmt an, das empfindliche Plasma selbst besitze eine besondere Struktur, die man dem Statolithenapparat zusprechen muß. Da die mikroskopische Untersuchung aber von einer solchen Struktur nichts zeigte, nahm Noll seine Zuflucht zu einem „Hyposchema“, einer schematischen Verteilung distinkter Apparate in der Hautschicht des Plasmas; er denkt sich centrosomenartige Gebilde, in einer Hohlkugel liegend, so daß diese Gebilde im Hautsinnesapparat, wie er das nennt, ganz analog wirken wie die morphologisch wohl ausgebildeten Statolithen bei tierischen Organismen. Das wesentlich Unterscheidende ist aber, daß Nolls Apparat nur in der Phantasie besteht, während die Statolithen der Tiere ein anatomisches Merkmal darstellen. Wenn von Hautschicht des Plasmas gesprochen wird, so ist das nicht im geringsten mit dem heutigen chemisch-physikalischen Begriff der Plasmahaut verwandt, es wird damit immer nur die äußerste körnerlose Schicht gemeint. Wesentlich für diesen hypothetischen Statolithenapparat ist die freie Beweglichkeit der centrosomenartigen festen Gebilde. Eine Durchführung dieser ganzen Idee scheitert an rein physikalischen Erwägungen[1]: Bekanntlich führen Körperchen unterhalb einer gewissen Größendimension stetig die Brownsche Bewegung aus, es könnten also diese unterhalb jener Größendimension liegenden Körperchen, die dauernd in Molekularbewegung sind, unmöglich eine statische Druckwirkung vermitteln. Auch im zähen kolloiden Medium steht bekanntlich die Molekularbewegung nicht stille. Es ist nicht das einzige Mal, daß in die Pflanzenphysiologie Vorstellungen aus der Tierphysiologie herübergenommen und nun auch hier nachträglich die anatomisch-physiologische Angleichung gesucht wird. Einerseits werden vielfach wichtige Befunde aus der methodisch und erkenntniskritisch viel weiter vorgeschrittenen Tierphysiologie übersehen, andererseits aber wieder auf Basis der chemisch-physiologischen Gleichartigkeit des Lebenssubstrates im

[1]) K. Linsbauer, Naturw. Wochenschr. 4, 163 (1905).

einzelnen gerade in morphologischen Details eine Übereinstimmung beider Reiche gesucht. Man darf aber doch nicht übersehen, daß die Pflanzenzelle (wenn wir von den einfacheren Formen der beiden divergenten Entwicklungsreihen Tier und Pflanze absehen) schon durch die Ausbildung der starren Zellwand und des bei vielzelligen Organismen sich dadurch ergebenden starren Kammerungssystems sich von der Tierzelle grundlegend unterscheidet, und daß ja auch eine Korrelation zwischen den einzelnen Bestandteilen der Zelle selbst bestehen muß, welche die Vorgänge in beiden Zellreihen, die im ganzen ja wohl auf Grund derselben physiologischen Prinzipien verlaufen, doch im einzelnen wesentlich anders zum Ablauf kommen lassen wird.

Den Gedanken der Statolithenhypothese haben Haberlandt[1]) und Nemec[2]) fast gleichzeitig ins makroskopisch Nachweisbare übersetzen wollen; es soll die ganze Zelle mit den beweglichen Stärkekörnern in ihrer Wirkung den „Centrosomen" von Noll vollständig entsprechen. Um diese Hypothese zu prüfen, schlug man folgende beide Wege ein: entweder man suchte die beweglichen Stärkekörner, Kristalle, Tropfen usw. zu entfernen, kurz die spezifisch schweren oder leichten Körner des Zellinhaltes und prüfte, ob dann noch Reaktion eintrat, oder man vollführte, ohne den Statolithenapparat zu tangieren, Eingriffe in den perzipierenden Apparat. Ersteres geschah durch Behandeln mit Aluminiumsalzlösungen[3]), welche in geringen Mengen die Diastaseproduktion und Wirksamkeit der Diastase fördern, worauf das Verschwinden der Stärkekörner zurückgeführt werden kann, ferner durch tiefe Temperaturen und durch Druckwirkungen. Des weiteren wurden Zinksalze angewendet, aber alle diese Eingriffe wie das Eingipsen der Wurzeln durch acht Tage, worauf der Gipsverband zerschlagen und die Wurzeln auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft wurden, die angewendeten Temperaturextreme und Gifte, sie alle können wegen ihrer an sich tief in das Leben der Zelle eingreifenden Wirkungen weder für noch gegen die Statolithenhypothese ins Treffen geführt werden. Wie wenig beweisend oder vielmehr ganz anders zu deuten z. B. die Versuche mit Aluminiumsalzen sich darstellen,

---

[1]) G. Haberlandt, Ber. d. d. bot. Ges. **18** (1900), **20** (1902), Jahrb. f. wiss. Bot. **38** (1903), **42** (1905).

[2]) B. Nemec, Ber. d. d. bot. Ges. **18** (1900), Jahrb. f. wiss. Bot. **36** (1901).

[3]) Rutten-Pekelharing, Rec. des Trav. Néerl. **7** (1910), Block, Beih. z. bot. Centralbl. **29** (I) 422 (1912).

zeigen die späteren bereits wiederholt erwähnten Befunde von Szücs, nach welchen diese Salze eine „Erstarrung“ und damit eine Veränderung in der Permeabilität des Plasmas veranlassen, welche reversibel ist. Wurde also bei solchen Versuchen nicht genau auf die Konzentration geachtet, so konnten die betreffenden Zellen gar nicht reagieren, auch wenn die Stärkekörner noch intakt waren. Solche Wurzeln befinden sich, ganz abgesehen von ihren Stärkekörnern, in einem Reizzustand, der einer Starre gleichkommt. Immerhin aber könnten Aluminiumsalze in entsprechend geringer Konzentration ein Mittel bieten, um die Statolithenhypothese auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die Statolithenstärke ist ja vornehmlich in der Wurzelspitze oder besser gesagt, in der Wurzelhaube lokalisiert. Bei geringer Aluminiumsalzkonzentration erfolgt die Erstarrung des Plasmas sehr schnell, aber auch dessen Wiederauflockerung; man könnte nun bei geeigneten Konzentrationen und geeignet kurzer Einwirkungsdauer einen beliebigen Zustand der Erstarrung in differenten Zonen, z. B. in der Spitze als der Perzeptionszone oder in der Zone der Streckung als dem Erfolgsorgan herbeiführen. Zeitliche Unterschiede in der Reaktion bezw. Präsentation der Schwerewirkung müßten dann ergeben, was beim Perzeptions- und Reaktionsprozeß für und gegen die Statolithenhypothese spricht. Wenn man z. B. die Spitze und den Teil der Wurzelhaube, die Statolithenstärke führt, durch zehn Minuten mit Aluminiumsalzlösung behandelt, so wäre diese Zone, weil sie schon das Phänomen der Viskositätsveränderung zeigt, zur Perzeption nicht geeignet, dagegen ist die Reaktionszone unversehrt. Solche Wurzeln horizontal gelegt und auf ihre Krümmungsfähigkeit untersucht, werden dann zeigen, ob dieser Statolithen führende Teil bei der Perzeption überhaupt eine besondere Rolle spielt oder nicht. Umgekehrt könnte man dann bei einer Viskositätsveränderung der Streckungszone, wo ja die Reaktion ausgeführt wird, zeigen, wieviel von dem seitens der Wurzelspitze hergeleiteten Impuls zu einer Reaktion erforderlich ist bezw. wieviel davon notwendig ist, einen dort bestehenden Zustand der Wasserverlagerung zu überwinden. Diese Methode der differenzierten Entquellung einzelner Zonen innerhalb bestimmter Zeiten mit nachheriger Reizung wäre demnach für die Feststellung geeignet, wo eigentlich die Perzeption des Schwerereizes in der Wurzel vor sich geht, ohne daß ein tiefer Eingriff vollführt wird, und wie weit sich die Spitzenzone und die Streckungszone mit ihren Impulsen

gegenseitig beeinflussen können. Die Spitze ist wegen ihres wasserreichen Kolloidzustandes, worauf ja schon wiederholt hingewiesen wurde, das prädestinierte Perzeptionsorgan, während die Haube mit ihrer „Statolithen“stärke wohl wesentlich eine ernährungsphysiologische Rolle zur Neubildung der immer verschleimenden und abgestoßenen Wurzelhaubenzellen spielt. Wenn der Druck durch die Plasmahaut perzipiert wird, so muß eine Reaktion früher eintreten, wenn man diesen Druck steigern kann, und das will Haberlandt durch seine Schüttelversuche erreichen; er sagt, daß durch das Schütteln der Druck der Stärkekörner auf das weiche Plasma natürlich verstärkt werde. Sieht man aber Haberlandts Arbeit durch, besonders wo er seine Versuche als untrüglichen Beweis zugunsten der Statolithenhypothese geltend machen will, so vermißt man gerade den entscheidenden Kontrollversuch. Haberlandt legt nämlich seine Wurzeln am Schüttelapparat horizontal, schüttelt kräftig und beobachtet, daß die Wurzeln sich dann früher krümmen als die nicht geschüttelten, also anscheinend ein Resultat ganz zugunsten der Statolithenhypothese; es fehlt aber der Kontrollversuch, bei dem die vertikal stehenden Wurzeln zuerst geschüttelt und dann horizontal gelegt werden und diese dann mit nicht geschüttelten und auch vertikal gestandenen Wurzeln, die gleichzeitig horizontal gelegt werden, verglichen werden können. Dadurch müßte sich zeigen, wie weit überhaupt die Perzeptionsfähigkeit beeinflußt ist, und ob die Erscheinung wirklich auf die Statolithen zurückzuführen sei. Es ist sehr wahrscheinlich, — und die außerordentliche Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Stoß- und Berührungsreize, und zwar auch von jenen Pflanzen, die nicht direkt tastempfindlich sind, legt es sehr nahe — daß die Empfindlichkeit schon von vornherein durch das kräftige Schütteln alteriert war, und dann hat der Statolithenapparat natürlich keine Bedeutung mehr für eine Beschleunigung der Krümmung. Ferner müßte man einmal prüfen, ob solche in vertikaler Ruhelage geschüttelte Wurzeln nur empfindlicher geworden sind gegenüber dem Schwerereiz und ob sie es nicht auch gegen heliotropische, hydrotropische oder irgend andere Reizeinflüsse geworden sind. Zeigt sich ein positives Resultat und sind solche geschüttelte Wurzeln auch gegen andere Reizeinflüsse in ihrer Reaktionsweise geändert, dann ist es höchst willkürlich, die geotropische Krümmung und den Statolithenapparat in Verbindung zu bringen. Haberlandt hat weiter geprüft, wie Wurzeln

oder Pflanzen überhaupt sich verhalten, wenn er sie in den Zustand der Kältestarre brachte. Seine Versuchsobjekte, Linum und Capsella bursa pastoris, wurden auf ihr geotropisches Verhalten nach einem. kalten Tag und kalter Nacht geprüft, wo durch die niedere Temperatur die Stärke fast zum Verschwinden gebracht war: die Pflanzen sollten angeblich in der Tat nicht mehr geotropisch reagiert haben, sondern dies erst wieder, als neue Stärke gebildet und nachweisbar geworden war. Indessen konnte Nemec gleiches niemals beobachten resp. waren die Pflanzen, wenn schon das genannte Phänomen eintrat, sicher nicht mehr intakt. Außerdem ist in der Haberlandtschen Abhandlung sehr auffällig, daß er mit 8—10 cm langen, herausgeschnittenen Stengelstücken operierte, also abgetrennten Teilen der Pflanze, womit Reaktions- und Perzeptionsfähigkeit von vornherein stark alteriert werden mußte. Überblickt man die verschiedenen Gründe für und wider die Statolithenhypothese, so bleibt als der wichtigste Hinweis zu ihren Gunsten besonders das Auffällige in der Verteilung von Statolithenapparat und geotropischer Empfindlichkeit. Dieses Argument mag bei Blütenpflanzen und höheren Gewächsen überhaupt gewiß sehr bestechend sein, verliert aber seine weitere Bedeutung völlig, wenn man auch niedere Organismen berücksichtigt. Da hat man nichts von spezifisch schweren Körperchen, die sichtbar wären (und gerade darin, daß der Statolithenapparat mit seinen Stärkekörnern etwas mikroskopisch Nachweisbares ist, liegt die ursprüngliche Stärke der Statolithenhypothese), und man müßte hier einen ganz anderen Typus der Reizperzeption annehmen, als er bei Blütenpflanzen vorliegt. Allerdings spricht von vornherein gegen eine solche Verschiedenheit im Typus der Reizperzeption nichts.

Der Reiz bewirkt schließlich eine Veränderung der Wachstumsschnelligkeit, und ist diese Veränderung an verschiedenen Flanken eine verschiedene, dann wird eine Reizkrümmung eintreten, es ist nun sehr gut denkbar, daß bei Blütenpflanzen sich in der Statolithenstärke ein besonderer Apparat entwickelt hat, um dem Plasma durch seinen Druck den Schwerereiz zu vermitteln, daß aber bei anderen Pflanzen diese Vermittlung auch ohne spezifische schwere Körperchen durch die Spannungen des Plasmagerüstes selbst zustande kommt. Die Annahme von im Plasma wandernden Körperchen ist besonders auch deshalb so anziehend, weil wir durch die Untersuchungen von Pfeffer wissen, daß Druck an sich wenig wirkungsvoll ist (daß außen applizierter Druck etwa durch

fallende Wasser- oder Quecksilbertropfen wenig vermag, folgt schon aus der Starrheit des Zellkammersystems), daß aber bei Ranken schon ein Zwirnfaden von 0,00025 mg Gewicht Krümmungsreaktionen auslöst, wenn er durch einen leichten Luftstrom in schaukelnde Bewegung versetzt wird (nach E. Pringsheim a. a. O.). Minimale Reibungen also lösen die Wirkung aus, wie sie auch die sinkenden „Statolithen" hervorrufen werden, verstärkt durch die von F. und G. Weber studierte Viskositätsverringerung[1]). Mit der Einwirkung der Schwerkraft verhält es sich sicherlich genau so wie mit der Einwirkung des Lichtes, auch hier gibt es keine reizlose Lage in bezug auf die wirkende Energie, und so wie die einseitige Wirkung des Lichtes als ein Spezialfall der allseitigen angesehen werden kann, so die Wirkung der Schwerkraft unter einem Neigungswinkel zu der Wirkung in der Lotrechten: auch hier tritt eine Hemmung[2]) der Reaktion ein, und die Plasmaviskosität wird in dieser „Ruhelage" ebenso beeinflußt wie in einer geotropischen „Reizlage". Umgekehrt wird auch die „Reizlage" durch Adaptation der inneren Verhältnisse zu einer sekundären „Ruhelage" werden können, wenn man die Reaktion etwa durch eine feste Widerlage ausschließt (über die der Zelle immanente Polarität s. Weber a. a. O. S. 156). M. Riß hat gezeigt, daß horizontal liegende Wurzeln, in der Längsrichtung durch Fliehkraft gereizt, eine Hemmung der Reaktion auf den Schwerereiz ergeben, umgekehrt bewirkt die in der Richtung der Längsachse angreifende Schwerkraft eine Hemmung der Reaktion, welche durch die Fliehkraft ausgelöst wird, die man gleichzeitig senkrecht zur Achse der senkrecht stehenden Wurzeln wirken läßt. Die Schwerkraft, welche in der Längsrichtung wirkt, kann natürlich infolge ihrer allseitigen Applikation nicht tropistische Effekte auslösen, ihre Wirkung ist eben die Hemmung der Reaktion auf einseitig orientierten Druck; sie ist hier gleichbedeutend mit einem Zug, und es ist ja schon lange bekannt, daß Zugwirkungen z. B. in der Längsrichtung eines wachsenden Stengels das Wachstum hemmen.

[1]) F. u. G. Weber, Jahrb. f. wiss. Bot. **57** (1916), Zschr. f. allg. Physiol. **18** (1917), s. a. C. Zollikofer, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 291 (1917). Oder vielmehr die primäre, auf den Schwerereiz durch Spannungsänderungen hervorgerufene Viskositätsverringerung wird durch die Reibung der sich umlagernden Stärkekörner usw. zu einem „erweiterten" Glied in der Reizkette werden, denn die Stärkekörner werden in den gereizten Zellen rascher sinken und stärkere Reibung bewirken.

[2]) M. M. Riß, Jahrb. f. wiss. Bot. **53** (1913).

Man kann mit Riß die horizontale Lage u. a. auch deshalb als die optimale Reizlage bezeichnen, weil darin die hemmende Wirkung in der Längsrichtung ausgeschaltet ist. Wenn in diesen Versuchen durch diffusen Schwerereiz nicht in gleicher Weise wie durch allseitige Belichtung eine Tonuserhöhung, ein Einfluß auf den späteren einseitigen Schwerereiz stattgefunden hat, so ist darauf hinzuweisen, daß allseitige Belichtung schon experimentell und rein physikalisch ganz anderes bedeutet als allseitige Einwirkung der Schwerkraft auf dem Klinostaten, und daß weiterhin eben das photochemisch empfindliche System der Zellkolloide auf solche gewissermaßen chemische Einflüsse ganz anders reagieren wird als auf mechanische Beeinflussung. Die Erklärung der geotropischen Reizbarkeit für die höheren Organismen liegt schon im Verhalten der einfachen frei beweglichen Zelle, wie es die Zellen der geotropisch reagierenden Volvocineen und Euglenen sind. Hier gibt es keinen Statolithenapparat trotz prompter geotropischer Reaktion, die Empfindung wird hervorgerufen durch den Druckunterschied auf die Oberfläche der einzelnen Zelle; der Reaktionsmechanismus besteht in einer einfachen Zusammenziehung, hervorgerufen durch Wasserverlagerung als einem reversiblen Kolloidvorgang[1]). Sowohl organisierte als nicht organisierte Gebilde zeigen, sofern sie in kolloidem Zustand sind oder in denselben gebracht werden können, das Phänomen der Doppelbrechung im Momente einer reversiblen Quellung und Entquellung. Engelmann[2]) hat zuerst auch den Zusammenhang von Kontraktilität als Folge der Reizbarkeit und die dabei auftretende Doppelbrechung hingewiesen, und eines der reizbarsten Gebilde, der Muskel, zeigt dieses Phänomen am deutlichsten. Ebenso zeigen Gelatinestreifen, Agarschichten im Moment oder während der langsamen Entquellung dieses Phänomen sehr deutlich, und niedere Organismen, wie Radiolarien, Euglenen werden ebenfalls im Momente der Reizzuckung doppelbrechend. Auch die oben erwähnten Zustandsänderungen der toten Augenlinse, welche durch schwache Drucke zustande kommen (die Einwirkung anderer Energieformen wurde bisher nicht untersucht), bei Einwirkung stärkerer Intensitäten (z. B. stärkerer Erwärmung) aber in ir-

---

[1]) H. S. Jennings, Das Verhalten der niederen Organismen, Leipzig u. Berlin 1914. S. O. Mast, The behavior of the lower organisms, New York 1904; Biol. Centralbl. **34**, 641 (1914); Light and the behavior of organisms, New York 1911.

[2]) Th. W. Engelmann, Arch. f. d. ges. Physiol. **29**, 387 (1882), Sammelreferat 1905.

reversible Veränderungen übergehen, konnten nach dieser Richtung studiert werden. Nach Gsettner (Zwaardemaker a. a. O.) wird die Augenlinse bei schwachem Druck gleichfalls doppelbrechend.

Ganz kurz sei die unhaltbare Statolithenhypothese von J. Loeb[1]) erwähnt, der nicht eine bestimmte Struktur annimmt, sondern verschieden spezifisch schwere Flüssigkeiten, die sich förmlich wie in einem Scheidetrichter entmischen. Diese Vorstellung ist von vornherein abzulehnen, weil sie einen feinen anatomischen Aufbau und die Verteilung der verschiedenen Empfindlichkeit nicht im geringsten erklären würde, abgesehen davon, daß eben das Plasma ein Kolloid und keine Flüssigkeit ist.

Eine andere Theorie zur Erklärung der geotropischen Erscheinungen ist die Wiesnersche[2]) Theorie der vitalen Lastkrümmung. Danach ist es bei einer horizontal gelegten Wurzel oder bei einem Stengel das eigene Gewicht, das an sich passiv dem lebenden Plasma die Druckwirkung vermittelt. Wiesner erkannte nämlich, daß der Einfluß der Schwerkraft auf die Richtungsverhältnisse der Pflanzenorgane nicht allein in geotropischen Krümmungen zum Ausdruck komme[3]), sondern daß durch den eigenen Druck des wachsenden Organs auf der Konvexseite ein Zug, auf der Konkavseite ein Druck auftrete, der auf jener Seite ein vermehrtes, auf dieser ein vermindertes Wachstum zur Folge habe (Zugwachstum). Wiesner unterscheidet zwischen „toter“ Lastkrümmung, unter deren Einfluß sich die betroffenen Organe wie tote Körper verhalten, d. h. auf passive Krümmungen durch keinerlei Lebensäußerung reagieren; Holz, Rohr, Zweige usw. verhalten sich wie Blei oder Wachs, indem sich ihre Biegung trotz gleichbleibender Belastung in gesetzmäßiger Weise bis zu einer bestimmten Grenze allmählich fortsetzt: sie beruht auf Abnahme der Elastizität der Sprosse bei kontinuierlicher Belastung. Bei der „vitalen“ Lastkrümmung dagegen reagiert das durch sein Eigengewicht gekrümmte Organ durch Wachstumsvorgänge auf die Belastung, die dann schließlich zu einer Fixierung der Lage führen.

Die alte Hofmeistersche Anschauung von einem passiven Hinabfließen auf Grund der weichen Wurzelkonsistenz mußte schon deshalb versagen, weil sich ja der Stengel nach aufwärts krümmt

---

[1]) J. Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen. Leipzig 1906, S. 208.

[2]) J. Wiesner, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d, Wiss. 111 (1902).

[3]) Wiesner und seine Schule. Festschr., Wien 1903, S. 125.

und auch holzige Gewächse geotropisch reagieren, welche die erste Voraussetzung, eine plastische Masse zu sein, gar nicht zeigen.

Diese Theorie von Wiesner hat Verworn[1] aufgegriffen und als erster den Gedanken ausgesprochen, daß der Geotropismus nur eine Spezialerscheinung der mechanischen Reizbarkeit der Pflanzenorgane ist, daß er also mit dem Rheotropismus, Thigmotropismus usw. direkt verwandt sei. Bei jeder dieser Reizerscheinungen ist es eben der Druck des Organs, bezw. ein Druck auf das Organ, der als primärer Reizanlaß empfunden wird. Die Aufmerksamkeit wurde aber durch die früheren Erwägungen Czapeks[2]) von diesem Gedanken abgelenkt, nach welchem Geotropismus und Rheotropismus deshalb nichts miteinander gemeinsam haben können, weil in dem einen Fall das eigene Gewicht des Organs, also ein Druck von innen gegen die Peripherie der Unterseite das Maßgebende sei, beim Rheotropismus ein Druck von der Peripherie gegen das Zentrum; sein Haupteinwand ist, daß eben die Reaktionsfähigkeit eine ganz verschiedene sei: eine Wurzel wächst dort stärker, wo der geringste Druck ist, nämlich an der Oberseite und krümmt sich deshalb abwärts, ein rheotropisch gekrümmtes Organ dagegen wächst dort schwächer, wo der Drnck am stärksten ist, nämlich an der in der Strömungsrichtung liegenden Flanke. Indessen ist ja aber der Sinn der Krümmung in beiden Fällen der gleiche, d. h. die direkt gereizte Hälfte ist immer diejenige, welche langsamer wächst, ganz gleichgültig, ob der Reizanlaß geotropisch, rheotropisch oder thigmotropisch war: Die berührte Seite entspricht der Unterseite bei der geotropischen Krümmung, ebenso der Konkavseite bei rheotropischer und thigmotropischer Krümmung. Der Sinn der Krümmung, ob positiv oder negativ, wird eben durch die relative Verteilung der Druckwirkung im Organ bestimmt. Die Theorie der vitalen Lastkrümmung wird dem zum Teil gerecht, erklärt aber nicht, warum in der Regel der Reiz von der Spitze zur Basis geleitet wird und nicht umgekehrt, ferner das Verhalten bei kompliziert zusammengesetzten Geweben, die eine sehr prompte geotropische Reaktion zeigen, und wo die Druckwirkung eben durch die mechanischen Gewebe sehr stark herabgesetzt erscheint. Für eine Theorie des Geotropismus unter Benutzung des Grundgedankens der vitalen Lastkrümmung ist es von Bedeutung, daß

[1]) M. Verworn, Allgemeine Physiologie, 5. Aufl. Jena 1909, Die Erforschung des Lebens, Jena 1911.

[2]) F. Czapek, Jahrb. f. wiss. Bot. 27 (1895).

die geotropischen Erscheinungen der Zelle bei Einzelligen und Mehrzelligen völlig übereinstimmen, und daß gerade jene Organismen, deren Druck als Eigendruck, als Last, außerordentlich gering ist, sehr prompte Reaktion zeigen wie die freischwimmenden Organismen. Auf die Eigentümlichkeiten des zelligen Aufbaues und der Verteilung der jugendlichen Gewebe ist schon früher hingewiesen worden.

Durch die Untersuchungen von Miehe ist eine für jede Theorie des Geotropismus sehr bedeutsame Tatsache aufgedeckt worden: Die Knotenpflanzen wie Tradescantia sind außerordentlich geotropisch, ihr Wachstum erfolgt am Ende der Knoten, und diese Zone führt auch die Krümmung aus. Fraglich war es, ob diese gleiche Zone auch den Reiz perzipiert, bezw. die besonders empfindliche Reaktionszone darstellt. Miehe[1]) hat nun gezeigt, daß der Stengel sich auch krümmt, wenn man ihm sämtliche Blätter abschneidet. Hier erfolgt also keine Perzeption, eine Reaktion bleibt aber sofort aus, wenn man die Achselknospen aus einem oder zwei Internodien entfernt. Diese Tatsache ist deshalb von wesentlicher Bedeutung, weil ja die embryonalen, zarten und vollständig mit dem kolloiden Plasma erfüllten Zellen diejenigen sind, welche am promptesten auf Druckwirkung mit chemisch-physikalischen Veränderungen reagieren können und für die Reizleitung von vornherein ein Gefälle gegen die Wachstumszone hin zeigen. Bei allen diesen Reizen, geotropischen, rheotropischen, thigmotropischen, ist es die relative Druckverteilung im Organ, welche die Veränderung in der Wachstumsregelung bewirkt, so daß man z. B. geotropische und thigmotropische Reize summieren kann, was bei geotropischer und phototropischer Reizung nicht gelingt; das beweist wieder, daß die ersteren Reize in ihrem primären Angriffspunkt gleichwertig sind, die letzteren aber nicht, der resultierende Effekt ist aber immer die Veränderung der Wachstumsschnelligkeit.

Die lokale Verteilung des Druckes im einzelnen Organ kann nun unter Änderung der Reaktion willkürlich verschoben werden, wie die Versuche von Jost und Stoppel[2]) gezeigt haben. Bei Zentrifugalversuchen mit minimaler oder ebensogroßer Druckwirkung, wie die Erdschwere im Organ diese auslöst, erzielt man eine positive

---

[1]) H. Miehe, Jahrb. f. wiss. Bot. 37 (1902).

[2]) L. Jost und R. Stoppel, Zschr. f. Bot. 4, (1912).

Krümmung bei Wurzeln. Bei stetiger Fliehkraft bleibt die Reaktion aus und bei noch stärkerer tritt negative Reaktion ein, und diese schlägt allmählich in eine neuerliche positive Reaktion um. Die Erklärung für die Zentrifugalversuche liegt also darin, daß bei einer geringen Zentrifugalkraft die Druckwirkung an der Außenseite stärker ist als an der Innenseite (gegen das Zentrum gerichteten Seite). Die Außenseite ist also die gegenüber der Innenseite relativ stärker gedrückte, die Wurzel wächst dort langsamer und krümmt sich daher nach außen. Sobald aber die Druckwirkung gesteigert wird, tritt an dieser Stelle eine Überreizung ein, und die Wurzel wird sich bei sehr starker Reizung dann wieder deshalb positiv krümmen müssen, weil diese zweite Krümmung die gleiche relative Verteilung an der Wurzel aufweist. Man darf dabei nicht außer acht lassen, daß es sich bei Wurzeln um sehr zarte Organe handelt, die schon bei minimaler Druckwirkung dieses Umkehrphänomen zeigen, Stengel dagegen haben diese Erscheinung bisher nicht gezeigt. Bei den bisherigen Erklärungsversuchen und bei den Experimenten ist auf die wichtige Tatsache der Korrelation der einzelnen Zonen überhaupt nicht Rücksicht genommen worden. Miehe ist der erste, der eine Reihe einschlägiger Erfahrungen zusammenstellt und der gerade die Korrelationserscheinungen als außerordentlich wichtig zur Deutung des Geotropismus hinstellt. Nicht das einzelne Gewebe oder die Zone empfindet oder reagiert, sondern das Organ als Ganzes vollführt die geotropische Reaktion; er begründet das in einer sehr anschaulichen Weise dadurch, daß er bei Gelenkpflanzen mit größerer Internodienzahl einzelne Internodien von vornherein senkrecht stellt und die anderen unter einem Winkel abbiegt. Trotzdem normalerweise die einzelnen Knoten in einem feinen abgestuften Verhältnis sich krümmen, und jeder Knoten nur soweit als schließlich das ganze Organ in die Richtung eingestellt werden kann, zeigt sich bei einer gewaltsamen Einstellung in die Ruhelage trotzdem noch ein separates Krümmungsbestreben der einzelnen Knoten. Die fixierten Knoten bauchen sich dann aus, und es ist sehr wesentlich, daß unter diesen Verhältnissen nach längerer Versuchsdauer sogar eine Reizleitung von dem basalen Teil gegen die Spitze hin stattfindet; das kann nur durch Korrelation der einzelnen Knoten erklärt werden. Als ganz verfehlt und nur von vorübergehendem Interesse soll noch der Versuch von Tondera a. a. O. erwähnt werden, der sich die geotropische Krümmung rein mechanisch vorstellt. Er veranschaulicht

die negative Krümmung des Stengels z. B. in der Weise, daß er in einen der Länge nach im Innern geteilten Schlauch unter verschiedenem Druck Wasser einpreßt. Es wird in der einen Hälfte der Druck stärker sein als in der zweiten, und dieser Überdruck wird bei der Elastizität des Gummischlauches ein anscheinend positives Aufrichten ermöglichen, wenn der Druck der Unterseite stärker ist. Nicht erklärt werden kann durch diese Hypothese das Verhalten der Einzelligen und das Verhalten der verschiedenen positiv geotropischen Organe. Mazé wieder erklärt, daß im Innern der Pflanzenorgane Druckwirkungen aus einem Mangel an Gleichgewicht zwischen Absorption und Transpiration hervorgehen. Ungleichheit dieses inneren Druckes an beiden Seiten eines Stieles, hervorgerufen z. B. durch einseitige Belichtung, führt zur phototropischen Orientierung.

So haben wir die beiden Energieformen Licht und Schwerkraft in ihrem Angriffspunkt und in ihrem primären Effekt grundverschieden gefunden, das Licht ist gewissermaßen die direkt chemisch wirkende, die Schwerkraft erst auf dem Umweg über physikalische Deformationen wirksame Energieform. Hier ist Richtung und Intensität identisch, da im wesentlichen nur die senkrecht auf die im Organ orientierte Zelle wirkende Komponente der Erdschwere von Bedeutung ist, entsprechend dem bekannten Sinusgesetz. Es dürfte daher wenig erfolgversprechend sein[1], nach der Gültigkeit des Sinusgesetzes auch beim Phototropismus zu suchen, denn die „Richtung" des Lichtes an sich kann natürlich nur insofern ein Reizfaktor sein, als sie sich in der Zelle in Form von Konzentrationsdifferenzen geltend macht.

Wachstum und Autokatalyse. Robertson[2]) hat gezeigt, daß in jedem Wachstumszyklus eines Organismus oder Gewebes die maximale Zunahme nach Volumen oder Masse per Zeiteinheit dann stattfindet, wenn der Zyklus halb vollendet ist, so daß die Wachstumskurve die bekannte Optimumkurve darstellt. Jeder Wachstumszyklus folgt der Formel: $\log \frac{x}{A-x} = K(t-t')$, wo x den Betrag des Wachstums bezeichnet, der zur Zeit t erreicht ist, A den Gesamt-

[1]) H. v. Guttenberg, Ber. d. d. bot. Ges. **39**, 101 (1921); auch dieser Forscher steht übrigens auf dem Boden der Intensitätstheorie, ebendas. **37**, 310 (1919).

[2]) B. Robertson, Arch. f. Entw.-Mechanik **25**, 581 (1907). Auf die Wichtigkeit dieser Untersuchungen für alle Lebensvorgänge habe ich schon nachdrücklich in meinem Buch „Einführung in die Biochemie", Leipzig und Wien 1913, S. 362, hingewiesen.

betrag des Wachstums während des Zyklus, K eine Konstante und t′ die Zeit, zu der das Wachstum halb vollendet ist. Diese Beziehungen sind dieselben, wie man sie erwarten sollte, wenn das Wachstum das Resultat einer autokatalytischen Reaktion ist, d. h. einer Reaktion, während welcher selbst ein Katalysator entsteht, der sie beschleunigt. Beispiele für autokatalytische Prozesse, die damit in einer gewissen Analogie zu biologischen Vorgängen stehen, sind sehr zahlreiche[1]). Verworn schildert verschiedene rein chemische Modelle autokatalytischer Reaktionen, in denen „Induktion", „Latenz", „Reizleitung" in genau derselben Weise beobachtet werden können wie bei echten Reizprozessen des Pflanzenkörpers. Man darf allerdings, was auch Verworn hervorhebt, nie vergessen, daß es sich bei solchen Modellversuchen nur um rein äußere Analogien der biologischen Vorgänge handeln kann. Schon Loeb[2]) hatte vorher nachgewiesen, daß die Zellteilung Wirkung einer autokatalytischen Synthese von Kernmaterial ist. Für das Gesamtwachstum von Säugetieren hat Robertson drei Wachstumszyklen gefunden, deren relative Größe und Zeitverhältnisse in verschiedenen Arten, Geschlechtern und Rassen sehr verschieden sein können. Kürzlich hat nun Rippel[3]) darauf hingewiesen, daß die verschiedensten mit dem Wachstum zusammenhängenden Vorgänge innerhalb des Organismenreiches dieselbe Form des Verlaufes zeigen, also daß die Vorgänge im aktiven Protoplasma irgendwie nach Art von autokatalytischen Reaktionen ablaufen. Auch andere energieentwickelnde Vorgänge wie die alkoholische Gärung, die ja aber natürlich in letzter Linie auch wieder Zellneubildung hervorruft, nehmen denselben Verlauf. Damit sind aber auch die Wege gewiesen, die dem künftigen Studium der Reizvorgänge werden zugrunde liegen müssen.

5. Energiegewinn

Aufbauvorgänge. Alle Materie ist Träger von Kraft, und Kraft ist es, um derentwillen Nahrung in die Zelle aufgenommen wird. Der größte Teil davon wird zum Lebensbetriebe verwendet, der kleinere zu Ansatzzwecken, sei es im Wachstum, sei es, um

---

[1]) M. Verworn, Arch. f. d. ges. Physiol. **167**, 289 (1919).

[2]) J. Loeb, Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges. Leipzig 1908.

[3]) A. Rippel, Ber. d. d. Bot. Ges. **37**, 168 (1919); s. ferner O. Schüepp, ebendas. **38**, 193 (1920).

verloren gegangene Teile zu ersetzen. Die Substanz wird im Laufe der Stoffwechselvorgänge ebenso in mannigfache chemisch-physikalische Formen übergeführt, wie die chemische Energie der Nahrung in verschiedene Energieformen transformiert wird. Schließlich wird die zum Ansatz verwandte Materie in bestimmte, je nach dem spezifischen Vermögen der Zelle wechselnde Formen gebracht. An den wechselnden Formen auch der einzelligen Organismen, an den so weit auseinander liegenden Stoffwechseläußerungen, durch welche auch wieder ein besonderes Charakteristikum gegeben ist (wenn z. B. gerade die Eisenbakterien und keine anderen Organismen Eisen zu speichern vermögen, obzwar doch Eisensalze allen Organismen zur Verfügung stehen, so muß das auf eine ganz spezifische Struktur der Membran, auf eine ganz besondere Stoffwechseltätigkeit zurückzuführen sein) erkennen wir, daß trotz der allgemein gleichen Züge im einzelnen weitgehende Verschiedenheiten im Haushalte der einzelnen Zellen existieren.

Der Energiegewinn kann entweder durch Photosynthese oder Chemosynthese geschehen, und hier wieder kann ebenso wie bei der Photosynthese mineralische Nahrung auf Grund chemischer Prozesse assimiliert oder organische Nahrung aufgenommen werden. Einen ausgesprochenen Energiegewinn finden wir nur im ersten und letzten Fall. Wird, wie das bei den Zellen der Nitrobakterien und Schwefelbakterien der Fall ist, die Energie zur Assimilation der Kohlensäure aus der Verbrennung von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff gewonnen, so liegt hier in der Assimilation der Kohlensäure kein eigentlicher Energiegewinn, sondern eher ein Substanzgewinn im Sinne des Wachstums und der Vermehrung vor, die Kohlensäure geht in genetisches und nicht in zymotisches Material über. Nimmt die autotrophe Zelle der grünen Pflanze vorgebildete organische Substanz auf[1]), so gewinnt sie damit natürlich auch Energie, die aber nur zum Teil im Lebensbetriebe ausgenutzt werden kann, denn die organischen Nahrungsstoffe müssen auch erst abgebaut, d. h. in zelleigene Stoffe übergeführt werden, um dann als Bau- oder energetisches Material zu dienen. Nur bei der Photosynthese findet ein maximaler Energiegewinn statt, indem das anorganische Material der Kohlensäure und des Wassers durch Umwandlung der Sonnenenergie in chemische deren Verwandlung in organische Stoffe bewirkt, welche die eingestrahlte

[1]) H. Colin, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **168**, 697 (1919); Th. Bokorny Bioch. Zschr. **71**, 321 (1915), Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. **172**, 466 (1918).

und umgewandelte Sonnenenergie in Form von chemischer Energie zur Disposition des Lebensbetriebes enthalten. Ob auch die Assimilation des Stickstoffs ein lichtchemischer Prozeß ist, wird von maßgebender Seite bezweifelt, es ist gewissermaßen ein fakultativ photochemischer Prozeß, indem statt des Lichtes auch die aus chemischen Prozessen fließende Energie dazu aufgewendet werden kann (S. 87). Meeresalgen können elementaren Stickstoff aus Wasser und daher indirekt aus der Luft in Gegenwart von Sonnenlicht, aber nicht im Dunkeln binden[1]). Jedenfalls muß die Nahrung, in welcher Form immer sie der Zelle zukommt, von dieser aufgenommen, **absorbiert,** und dann in zelleigene Form gebracht, **assimiliert** werden. In bezug auf die Substanz ist im Stoffwechsel der Zellen heterotropher und autotropher, grüner Pflanzen schließlich kein Unterschied, wie verschieden auch die Quellen sein mögen, aus denen sie hervorgehen. Dies hat vor einiger Zeit in einer interessanten Abhandlung J. Zellner nachgewiesen, dem wir eine Reihe wichtiger Feststellungen über die Chemie der Pflanzenzelle verdanken. Zellner[2]) sagt: „Es ist zu erwarten, daß bezüglich der allgemeinen Stoffwechselphysiologie kein fundamentaler Gegensatz zwischen heterotrophen und autotrophen Pflanzen besteht. Das Gesamtbild der Zusammensetzung ist ganz ähnlich wie bei den grünen Pflanzen und alle wesentlichen Stoffgruppen sind qualitativ und quantitativ in ähnlicher Weise darin vertreten. Insbesondere weist auch das Vorhandensein der Stärke, welche gerade in der äußerst chlorophyllarmen Lathraea so reichlich vorkommt, darauf hin, daß die Kondensationsprozesse, die vom Traubenzucker zur Stärke führen, hier gerade so stattfinden wie bei den chlorophyllreichen Gewächsen. . . . . . Wir werden die chemischen Besonderheiten künftig nicht so sehr in den Pflanzen selbst als vielmehr in ihrem Substrat, sei es lebendig oder nicht, zu suchen haben." Auf Grund physiologischer Erwägungen hat es schon früher Nathansohn[3]) und auf Grund biochemischer Versuche Lebedew[4]) ausgesprochen, daß Photosynthese und Chemosynthese identische Vorgänge seien.

---

[1]) B. Moore, E. Whitley, T. A. Webster, Proc. Roy. Soc. London **91** (B) 201, **92** (B) 51 (1920).

[2]) J. Zellner, Chemie der höheren Pilze 1907; Sitz.-Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien **122** (1913).

[3]) Nathansohn, Der Stoffwechsel der Pflanzen, 1910.

[4]) A. Lebedew, Ber. d. d. bot. Ges. **27**, 598 (1909).

Photosynthese. Um das höchstmögliche Maß von Energie zu gewinnen, muß die betreffende Pflanzenzelle über einen physikalisch-chemischen Apparat zur Umwandlung der photischen Energie verfügen, den Chlorophyllapparat. Mit Hilfe dieses Apparates wird sie in die Lage versetzt, Kohlendioxyd und Wasser, also Substanzen ohne potentielle Energie, in solche mit potentieller Energie zu verwandeln. Eine der wichtigsten Aufgaben des Chloroplasten besteht demnach darin, die Lichtenergie zweckmäßig umzuwandeln, und zwar geschieht das, wie Waller gezeigt hat, auf dem Umwege über elektrische Energie; in demselben Moment, als ein grünes Blatt beleuchtet wurde, war ein elektrischer Strom nachweisbar, während bei chlorophyllosen Blättern ein solcher Strom bei Belichtung nicht konstatiert werden konnte. Solche elektrische Ströme hat schon früher Goldmann[1]) nachgewiesen, als er eine mit Eosinlösung gefüllte Zelle mit einer andern leitend verband, wobei die eine Zelle beleuchtet wurde. Das wesentliche für das Eintreten des elektrischen Stromes ist also das Vermögen des betreffenden Farbstoffes zu fluoreszieren, und es ist deshalb von Wichtigkeit, daß man auch im Chloroplasten, in welchem sich das Chlorophyll in kolloider Auflösung befindet, im Fluoreszenzmikroskop eine prächtige Fluoreszenz konstatieren kann. Die Wirkung des Chlorophylls ist wie die eines jeden fluoreszierenden Farbstoffes, eine photodynamische oder sensibilisierende: Die beiden Begriffe fließen hier ineinander über, da die Kohlensäure eine an sich photosensible Substanz ist und auch das Wasser in reinstem Zustande photodynamische Eigenschaften annimmt. Es handelt sich also ebenso wie bei der Sensibilisierung der photographischen Platte um ein lichtempfindliches Material, wie wir aus den chemischen Verwandlungen wässeriger Kohlensäure durch ultraviolettes Licht ersehen können. Für jede photodynamische Wirkung ist es von Wichtigkeit, daß Substrat und umzuwandelnder Stoff in unmittelbarer Berührung stehen, eine Bedingung, die auch für die photosynthetische Verwandlung der Kohlensäure zutrifft. Die Kohlensäure muß aber offenbar auch in geeigneter Form dem photodynamischen Substrat zugänglich gemacht werden, also etwa in kolloider Adsorption oder in chemischer Bindung. Wir wissen, daß Algenzellen weniger die freie Kohlensäure des Wassers photosynthetisch auszunutzen vermögen, als besonders die aus

---

[1]) A. Goldmann, Wiedem. Annal. d. Phys. (IV) **27**, 449 (1908).

Bikarbonaten zu entreißende. Meeresalgen vermögen den Bikarbonaten des Meerwassers Kohlensäure zu entziehen, wodurch das Meerwasser immer alkalischer wird, bis alle Bikarbonate in Karbonate verwandelt sind[1]). Diese Frage wurde für Süßwasserpflanzen schon früher von U. Angelstein[2]) bearbeitet und gefunden, daß die Bikarbonate die Hauptquelle für die Assimilation bei Wasserpflanzen ausmachen und nicht die freie Kohlensäure. Die Gleichgewichtsverhältnisse, welche sich dann zwischen Bikarbonaten und entstandenen Karbonaten herausstellen, sind ebenso

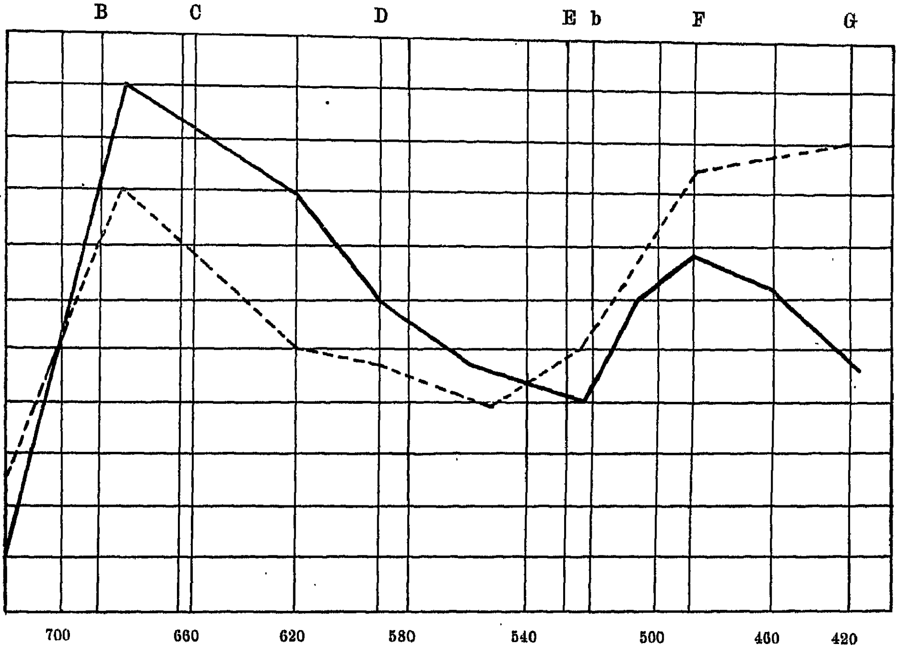


Abb. 32. Assimilationskurve (ausgezogen) und Absorptionskurve des Lichtes (gestrichelt) bei grünen Pflanzenzellen für eine Wellenlänge von 420—750 μμ (nach Engelmann).

interessant, wie die Permeabilitätsverhältnisse der dissoziierten Bikarbonatanteile, wodurch „Ausscheidungen“ ebenso vorgetäuscht werden können wie bei Landpflanzen. Die Frage besitzt so wie die Eisenhydroxydbildungen durch Ferratorganismen auch geologisches Interesse (es sei nur an den Travertin und die Gesteinsbänke in fließenden Gewässern erinnert). Wir müssen uns also vorstellen,

[1]) B. Moore, E. Whitley, T. A. Webster a. a. O.

[2]) U. Angelstein, Untersuchungen über die Assimilation submerser Wasserpflanzen, Breslau 1910. Hier auch die Ergebnisse früherer Arbeiten.

daß solche Adsorptions- oder chemische Prozesse des Ansichziehens auch seitens der Zelle in jedem Falle erfolgen, sei es, daß der Protoplast oder die Zellwand dafür in Betracht kommen. Auf alle Fälle kommt den photodynamisch wirksamen Zellbestandteilen die Kohlensäure nicht einfach in wässeriger Lösung zu, sondern in einer durch Zellwand oder Plastid besonders veränderten, kolloid verarbeiteten Form, und dasselbe ist der Fall, wenn wir der Zelle Formaldehyd oder andere Kohlensäurederivate bieten. Die Kohlensäure tritt also nicht als Kohlensäure in den Bereich des physikalischen Apparates, sondern als Bestandteil eines kolloiden Mediums in einer uns unbekannten Form. Es verhält sich damit wie mit dem Atmungsmaterial. Auch hier muß eine Lockerung des Molekulargefüges, eine Veränderung der Struktur, eine Assimilation an den physikalischen Apparat der chemischen Verarbeitung voraufgehen, und sie erfolgt einfach durch Eingliederung in den kolloiden Mechanismus der Zelle. Sowie Kohlensäure und Wasser also in die lebende Zelle eintreten, sind sie nicht mehr als die uns im Laboratorium bekannten Stoffe zu werten, sondern als konstitutiv veränderte Bestandteile des Zellgefüges.

Ebenso wie die Substanz der Nahrungsstoffe absorbiert werden muß, so auch die Energie des Sonnenlichtes (Abb. 32). Puriewitsch[1]) fand die Werte der Ausnutzung der Sonnenenergie bei der Photosynthese zwischen 0,6 % und 7,7 %, also zwischen sehr weiten Grenzen schwankend, welche Schwankungen sich durch die Individualität der Versuchsobjekte und die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen erklären. Auch die Versuchsdauer hat einen Einfluß, denn bei Polygonum sacchalinense fand innerhalb einer Versuchsdauer von $1^h 20'$ eine Ausnutzung von 7,7 %, für die Versuchsdauer von $2^h 20'$ eine solche von 3,7 %, für eine Versuchsdauer von 5^h eine Ausnutzung von 1,1—2,5 % statt[2]). Durch die Anhäufung der Assimilate scheint die Intensität der Photosynthese mit der Zeit vermindert zu werden, im Mittel beträgt sie bei Polygonum sacchalinense 3,6 %, bei Acer platanoides 1,3 %. Je größer die Gesamtmenge der Energie ist, desto kleiner ist ihre Ausnutzung und umgekehrt. Die Verbrennungswärme der Objekte ist nach der Bestrahlung größer als vor derselben, die Energieanhäufung besteht also nicht nur in einer Zunahme an Trocken-

[1]) K. Puriewitsch, Jahrb. f. wiss. Bot. 53, 210 (1914).

[2]) Diese Verhältnisse erinnern wieder an die von Schwarzschild bei der photographischen Platte gefundenen.

substanz, sondern auch in einer Zunahme der Verbrennungswärme. Für Polygonum sacch. beträgt diese Zunahme auf 1 g Trockensubstanz 18,65—75,39 Gr.-Kal. Im Chlorophyllkorn findet dann die Umwandlung der aufgenommenen Lichtenergie durch die photodynamische (sensibilisierende) Wirkung des Chlorophylls statt. Durch diese Energie wird dann, wahrscheinlich direkt auf elektrischem Wege, das Energiepotential der aufgenommenen Stoffe erhöht, indem die einwirkende elektrische oder chemische Energie in die Bildung des komplexen Kohlehydratmoleküls eingeht. Man kann, wie erwähnt, diesen Potentialhub sofort nach Einsetzen der Beleuchtung durch die Etablierung eines elektrischen Stromes konstatieren, während der Nachweis des Assimilationsproduktes erst etwas später erfolgen kann. Die Bildung der Stärke stellt aber überhaupt nicht den Ausdruck der Assimilationstätigkeit dar, sondern ist das Resultat eines sekundären Speicherungsprozesses, wie ja manche Pflanzenzellen, so die der Amaryllideen und Irideen überhaupt normalerweise keine Stärke bilden, zu dieser Synthese aber veranlaßt werden können, wenn man ihre Blätter, gleichgültig ob im Licht oder Dunkeln, auf Zuckerlösung oder auf Lösungen von Substanzen schwimmen läßt, die wie Glykolaldehyd, Glyzerin, Mannit usw. zur Bildung des Hexosemoleküls geeignet sind. Der Kondensationsprozeß von Zucker zu Stärke ist aber auch kein direkter, rein chemischer, sondern ist an die Lebenstätigkeit des Plasmas gebunden, das Ausgangsmaterial für die Stärkebildung muß also zunächst in die lebende Substanz aufgenommen und von dieser verarbeitet werden, worauf schon die organoide Gestalt des Stärkekornes und sein Phosphorgehalt hinweist. Wenn also die Stärke bei Lichtmangel wieder verschwindet, so handelt es sich hier nicht um ein einfaches phototropes Gleichgewicht, sondern um einen komplizierten Lebensprozeß, wiewohl natürlich chemische Gleichgewichte hier eine Rolle spielen, wie überhaupt bei der Stärkebildung und -lösung das chemische Gleichgewichtsverhältnis sehr anschaulich wird. Die Stärkebildung im Blatt, Stengel und unterirdischen Stammteilen erscheint uns danach als der Ausdruck eines durch Überproduktion und mangehafte Verarbeitung hervorgerufenen Gleichgewichtszustandes, durch den osmotisch wirksame Substanz wie Zuckerlösung in die osmotisch unwirksame Stärke umgewandelt wird, sei es transitorisch, sei es definitiv. Soweit es sich hier um Enzymkondensation und Enzymhydrolyse handelt, die übrigens, wie ich zeigen konnte, beide der Ausdruck der

Diastasearbeit sind, erscheint der Prozeß auch wirklich als rein chemischer; können wir doch die Stärkehydrolyse im Samenendosperm sich ungestört vollziehen lassen, auch wenn nach Brown und Morris[1]) der zuckerkonsumierende Embryo entfernt und durch ein poröses Gipsfädchen ersetzt wird. Daß aber die Verhältnisse auch in solchen Fällen nur einfach erscheinen, es aber in Wirklichkeit nicht sind, beweist der Umstand, daß bei Fettsamen ein solcher Ersatz des Embryo die Fetthydrolyse zum Stillstande bringt.

Die Fähigkeit Stärke zu bilden, hat mit dem Chlorophyllfarbstoff nichts zu tun, sondern ist, wie Schimper gezeigt hat, eine Funktion der farblosen Leukoplasten. Die Stärke ist aber auch nicht das Produkt einer einfachen Gleichgewichtsverschiebung, sondern das Endprodukt einer langen Reaktionskette zusammengesetzter Gleichgewichtsvorgänge, denn wie am Abbau, so sind auch bei der Bildung der Stärke mehrere Enzyme beteiligt, wie schon aus dem Auftreten verschiedener Zuckerarten, Glykose, Rohrzucker, Maltose bei der Wanderung der Stärke hervorgeht. Nun tritt aber bei den Zellvorgängen nicht nur ein Gleichgewicht Stärke $\rightleftarrows$ Zucker auf, sondern auch ein solches Zucker $\rightleftarrows$ Öl, die sich gegenseitig ineinander umwandeln können; unreife Ölsamen enthalten reichlich Stärke, beim Keimen der Ölsamen entstehen aus Fetten wieder Kohlehydrate, wie Vouk und ich für den Cichoriensamen nachweisen konnten. Die wichtigste Bedingung für die Verschiebung solcher Gleichgewichte ist Zutreten oder Entfernen von Wasser, welches wohl auf die Aktivität der Enzyme einwirkt. Lundegårdh konnte zeigen, daß die Umkehrung des physiologischen Prozesses Öl $\rightleftarrows$ Stärke glatt vonstatten geht, wenn man die feuchten Ölsamen trocknen läßt, und daß man den progressiven und regressiven Prozeß mehrere Male mit demselben Material wiederholen kann. Eine Zuckerkonzentration in der Zelle müßte nach dem Gesagten die Stärkebildung befördern; bei schwächeren Zuckerlösungen, etwa zwischen 2—5 %, wie sie bei der Assimilation auftreten, ist das auch tatsächlich der Fall, und man könnte erwarten, daß durch Erhöhung des osmotischen Druckes bei Konzentration des Zellsaftes mehr Stärke gebildet wird. Indessen bleibt bei hohen Konzentrationen die erwartete Reaktion aus und statt dessen tritt umgekehrt Auflösung der Stärke ein. Dagegen geht die Stärke-

[1]) Brown u. Morris, Journ. of the chem. Soc. 57 (1890).

bildung weiter vor sich, auch wenn die Zuckermenge in der Zelle sehr unbedeutend ist. Wir müssen uns also auch bezüglich der Stärkebildung der Anschauung von Lundegårdh[1]) anschließen: „Mit den Konzentrationsverhältnissen im Zellsaft läßt sich nichts anfangen, was übrigens schon aus dem Umstande erhellt, daß die Normalkonzentration desselben in verschiedenen Pflanzen sehr wechselnd ist. Die Regel, daß Stärkeblätter wenig zuckerreich, Zuckerblätter wenig stärkereich zu sein pflegen, trägt auch wenig zum kausalen Verständnis der Frage bei und bringt nur einen neuen Beleg für den alten Satz, daß die plasmatische Organisation eine staunenswerte Komplikation aufweist." Die Stärkebildung läßt sich auch verhindern, wenn man für ein Medium sorgt, in welchem Synthesen im allgemeinen gehemmt sind. Wenn man z. B. Keimpflanzen in Formaldehydatmosphäre oder in Laboratoriumsluft wachsen läßt, so kann man beobachten, daß die Pflanzen sich entwickeln, sogar die normal gezogenen Exemplare übertreffen, daß aber keine Stärke gebildet wird, sondern der Zucker als Assimilat bestehen bleibt. Wenn wir daran festhalten, daß dieselben Enzyme des Abbaues auch den Aufbau katalysieren, so müssen wir uns vorstellen, daß durch das geschaffene Medium das Reaktionsgleichgewicht dauernd nach der Seite des Abbaues hin verschoben wird. Aber schon aus diesem Umstande, daß nämlich die Enzymarbeit durch die Reaktionsbedingungen sehr fein abgestuft wird, das Gleichgewicht Komplexkörper $\rightleftarrows$ einfacher Stoff aber eine Enzymfunktion ist, müssen wir zu dem Schlusse gelangen, daß die Sätze des chemischen Gleichgewichtes keineswegs allein für diese Prozesse maßgebend sein können; dazu kommt noch, daß ja die Enzyme vom lebenden Plasma produziert und ihre Erzeugung vom Plasma aus reguliert wird, das natürlich in erster Linie von jeder Veränderung der Zellverhältnisse betroffen wird. Wenn also zweifellos die Enzymarbeit an sich etwas mit der chemischen Massenwirkung zu tun hat, so muß man sich hüten, das System Zucker $\rightleftarrows$ Stärke als ein einfaches chemisch-physikalisches aufzufassen. Die Konzentrations- und Verteilungsverhältnisse der Zuckerarten in der Zelle sind sicherlich sehr verwickelte, und wir können aus einer Vergrößerung der Konzentration im Zellsaft nicht auf eine Vergrößerung der Konzentration in bezug auf die kondensierenden Zellelemente schließen, da vor allem die

[1]) H. Lundegårdh, Jahrb. f. wiss. Bot. **53** (1914).

Verteilung des Zuckers und nicht nur seine absolute Konzentration in Frage kommt. Permeabilitätsverhältnisse spielen eine große Rolle, und wir gelangen wieder zum Einflusse der Membranen, deren kapillare Eigenschaften durch Zuckerlösungen geändert werden. Nach Puriewitsch[1]) wird die Stärkeentleerung aus isolierten Endospermen durch Rohrzuckerlösung, Dextrose, Glyzerin, Mineralsalze gehemmt, und Palladin[2]) fand auch die Oxydationsprozesse durch starke Zuckerlösungen gehemmt; dagegen ist das Stärkegleichgewicht unempfindlich gegen Einflüsse, die wie Aluminiumsalzlösung die Permeabilitätsverhältnisse stark verschieben. Wenn wir schon das Gleichgewicht Stärke $\rightleftarrows$ Zucker als sehr kompliziert befanden, so ist es das Gleichgewicht Stärke $\rightleftarrows$ Öl in noch höherem Maße, denn wir dürfen wohl Zucker als Intermediärprodukt dieser Umwandlung erwarten und annehmen, daß die Reaktionskette aus zwei verschiedenen, verschieden beeinflußbaren Gliedern besteht.

F. Schardinger[3]) hat aus der Stärke mit Hilfe des Bacillus macerans zwei kristallisierte Dextrine dargestellt, die Hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6$ und Tetraamylose $(C_6H_{10}O_5)_4$. Diese Derivate bestehen aus Diamylose- und Triamylosemolekülen, die nach Art polymerer Körper durch Nebenvalenzen verknüpft sind. Die Grundsubstanzen des Stärkemoleküls sind nach H. Pringsheim und F. Eissler[4]) Ringkörper, es ist aber unbekannt, in welcher Weise darin die Glukosemoleküle gebunden sind. Im Aufbau von Stärke- und Zellulosemolekül muß schon deshalb ein grundlegender Unterschied bestehen, weil aus dem Polysaccharid Stärke beim Azetylieren ein Ringkörper von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$, aus der Zellulose das normale Disaccharid Cellobiose $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ entsteht.

Wenn wir die Stärkebildung als einen mit der Assimilation direkt nicht zusammenhängenden Kondensationsprozeß erkannten, so ist auch der einfache Zucker sicherlich nicht das erste Produkt der Chloroplastentätigkeit. Vor allem wissen wir nicht, was für eine Zuckerart in der assimilierenden Zelle gebildet wird, denn wenn als Vorstufe der Stärkebildung wohl die Annahme einer Entstehung von Traubenzucker wahrscheinlicher ist, so gibt es doch eine ganze

---

[1]) Puriewitsch, Jahrb. f. wiss. Bot. **31** (1895).

[2]) Palladin, Ber. d. d. bot. Ges. **20** (1902).

[3]) H. Pringsheim u. A. Langhans, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2533 (1912) und V. Grafe in Abderhaldens Bioch. Handlexikon II, Berlin 1911.

[4]) H. Pringsheim und F. Eissler, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2691 (1913).

Gruppe von Pflanzen, deren Zellen, wie die der Kompositen, die Fähigkeit besitzen, als Kondensat nicht Stärke, sondern Inulin, das Polysaccharid des Fruchtzuckers, auszubilden. Dies geschieht, wie Vouk und ich für die Cichorie nachweisen konnten, schon im grünen Blatt; es wäre also natürlicher, hier die primäre Bildung von Fruktose anzunehmen. Andererseits wissen wir, daß die beiden genannten Monosen sich überaus leicht ineinander umzuwandeln vermögen; daß aber der ganze Kondensationsweg hier auf dem Wege der Fruchtzuckerkomplexbildung geht, beweist unser Befund[1]) der dextrinartigen Zwischenstufen, die sich jedoch ganz anders verhalten als die Dextrine aus Stärke. Aus welchen Komponenten jedoch in der grünen Zelle die einfachen Zuckerarten aufgebaut werden, darüber sind wir noch immer nicht im klaren und werden auch kaum jemals volle Klarheit darüber gewinnen können, da uns eine Einsicht in den Stoffwechselmechanismus der Zelle nicht direkt zugänglich ist, sondern wir im Experiment von den möglichen Wegen zur Bildung einer Substanz immer nur den wahrscheinlichsten als den auch im Zellmechanismus eingeschlagenen bezeichnen können.

Licht und Farbstoff. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß der Lichtstrahl, wenn er in der Zelle Arbeit leisten soll, von dieser zunächst absorbiert werden muß. Bezüglich der Natur des photochemisch wirksamen Lichtanteiles hat man lange die Vorstellung festgehalten, daß die kurzwelligen blauen und violetten Strahlen die eigentlich chemisch wirksamen seien. Es hat sich aber später gezeigt, daß alle sichtbaren und unsichtbaren Strahlen so wirken können, und daß es nur von der Natur des Stoffes abhängt, für welche Strahlenart er sich empfindlich erweist, d. h. welche absorbiert wird; früher hatte man die chemischen Lichtwirkungen vornehmlich an solchen Substanzen studiert, deren Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des Spektrums liegt. Der chemische Effekt des Lichtes geht seiner Intensität und der Dauer der Einwirkung proportional.

Die photochemisch umgewandelte Stoffmenge ist proportional der vom lichtempfindlichen Stoff aufgenommenen Energie. Für jedes System existiert ein Optimum der Lichtwirkung in einem bestimmten Teile des Spektrums, für die Kohlensäureassimilation beispielsweise die orangeroten Strahlen zwischen B und C; man kann aber durch Beifügung von Sensibilisatoren, Farbstoffen,

[1]) V. Grafe und V. Vouk, Biochem. Zschr. **43**, 424 (1912), **47**, 330 (1912), **56**, 249 (1913).

welche bestimmte Lichtanteile absorbieren, das System auch für solche Wellenlängen empfindlich machen, auf die es sonst nicht oder nur schwach reagiert.

Jeder Stoff wird nur durch diejenigen Strahlen chemisch verändert, die von ihm selbst absorbiert werden; danach sind alle Lichtgattungen chemisch wirksam, und jeder lichtempfindliche Stoff hat je nach seiner Farbe, welche in der Regel die Absorption der komplementären Farbe bedingt und je nach seinem Absorptionsvermögen seine besondere Gruppe von Strahlen, die für ihn chemisch wirksam sind (Gesetz von Grotthus); ein weißer oder farbloser Stoff verschluckt ultraviolettes Licht, und der grüne Pflanzenfarbstoff, der die roten und gelben Lichtstrahlen aufnimmt, verwandelt sie als Sensibilisator in das kurzwellige Ultraviolett, das von der farblosen Lösung von Kohlensäure in Wasser, welche die Pflanze aus Luft und Boden bezieht, absorbiert wird. Alle Farbstoffe werden durch das Licht beeinflußt, wir können aber alle diese Lichtreaktionen in zwei Gruppen aufteilen, nämlich in Vorgänge, bei denen aus einer oder mehreren Substanzen im Licht solche gebildet werden, die fortan in Licht und Dunkel bestehen bleiben, aus lichtlabilen Stoffen werden lichtstabile und zweitens in solche, die beim Verweilen im Dunkeln wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese phototropen Zustandsänderungen (Stobbe)[1]) können an den Fulgiden studiert werden, kompliziert zusammengesetzte, kristallisierte, leuchtend orange oder purpurrot gefärbte Stoffe, die je nach der Belichtungsdauer entweder zu dauernd stabilen farblosen oder zu umkehrbaren, nur im Licht stabilen, dunkleren Produkten werden, die sich im Dunkeln wieder zum ursprünglichen Fulgid umformen. Diese phototropen Zustandsänderungen können sehr häufig hintereinander, aber nicht unbegrenzt lange durchgeführt werden, denn der braune Farbenton des umkehrbaren Fulgids wird schließlich bei wiederholter Belichtung immer heller, und endlich geht aus dem braunen umkehrbaren Fulgid das licht- und dunkelstabile farblose hervor (S. 341). Bei Belichtung der Fulgide laufen also zwei Reaktionen parallel und die reversible wird schließlich zu einem irreversiblen Vorgang. Das Licht leistet also bei der Isomerisierung der Fulgide Arbeit, da die beiden Fulgidisomeren verschieden energiereich sind.

---

[1]) Stobbe, Zschr. f. angew. Chem. **21** (1908), Annal. d. Chem. **359** (1908), **380** (1911).

Dabei ist das Fulgid A nur im Dunkeln stabil, während das Licht daraus das lichtstabile Fulgid B erzeugt. Dieser Stoff B ist aber nur so lange haltbar, als Licht leuchtet und gibt die in ihm aufgespeicherte Energie im Dunkeln, unter Rückverwandlung in A spontan wieder ab. Jeder phototrope Körper ist ein Akkumulatur für Lichtenergie, und das Studium der Zustandsänderungen solcher Stoffe gibt uns Anhaltspunkte, um die Umwandlung der Sonnenenergie in andere Energieformen verstehen zu lernen.

Die chemische Wirksamkeit des ultravioletten Lichtes[1]) (z. B. die bakterizide Wirkung) beruht wohl hauptsächlich auf der dabei hervorgerufenen Überführung von Sauerstoff in Ozon, im übrigen sind die Wirkungen des Sonnenlichtes, von denen vorhin die Rede war, wahrscheinlich dem ultravioletten Anteil zuzuschreiben. Hierher gehören die im ultravioletten Licht konstatierte Hydrolyse der Stärke, Zerstörung der die sog. Holzstoffreaktion (Rotfärbung verholzter Membranen mit Phloroglucin-Salzsäure) bewirkenden Stoffe, Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd. Daß auch synthetisierende Wirkungen durch Licht allein möglich sind, zeigen die interessanten Versuche von R. Pribram und A. Franke[2]), die durch Bestrahlung reinen Formols mit ultraviolettem Licht Kondensation zu Glykolaldehyd erhielten. Auch die sog. dunkle elektrische Entladung (Entladung hoher elektrischer Spannungen in einem Gasraum ohne Funkenbildung), mittels welcher solche Kondensationen [Wasserdampf und Kohlendioxyd zu Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, Glykolaldehyd, reduzierendem Zucker; (Berthelot, W. Löb[3])] durchgeführt worden sind, ist jedenfalls hauptsächlich infolge der dabei auftretenden reichlichen Mengen ultravioletter Strahlen wirksam.

Aus einer Erörterung des Grotthusschen Gesetzes 1. nur diejenigen Lichtstrahlen können eine chemische Wirkung hervorbringen, die absorbiert werden; 2. die Wirkung eines Lichtstrahles ist analog derjenigen einer galvanischen Zelle, ergeben sich folgende Schlüsse: es ist richtig zu sagen, daß nur die absorbierten Lichtstrahlen eine chemische Wirkung hervorrufen, aber es ist falsch, hinzuzufügen, daß einige der absorbierten Strahlen keine

---

[1]) Zusammenstellung von A. Kailan, Vierteljahrsschr. z. Förderg. d. physik. u. chem. Unterr. Wien XVI, 5 (1911).

[2]) R. Pribram und A. Franke, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **121** (1912).

[3]) W. Loeb, Ber. d. d. chem. Ges. **37** (1904), Zschr. f. Elektrochem. **11** (1905), **12** (1906).

Tendenz haben, chemische Wirkungen hervorzubringen. Die Annahme, daß das Licht wie eine galvanische Zelle wirkt, trägt nicht allen Tatsachen Rechnung. Die am meisten befriedigende Formulierung der chemischen Wirkung des Lichtes ist die, daß alle Strahlen, welche von einem Stoff absorbiert werden, das Bestreben haben, den Stoff zu beseitigen. Verschiedene Strahlen können bewirken, daß ein Stoff in verschiedener Weise reagiert, aber es gibt bis jetzt keine Theorie, die eine verschiedene Wirksamkeit von Licht verschiedener Wellenlänge voraussagen ließe. Die bioelektrische Potentialdifferenz an der Oberfläche unversehrter Pflanzenorgane tritt in quantitativ und qualitativ nahezu identischer Weise an der Grenze einer Lösung von Phosphatiden in Guajakol, m-Kresol und Amylalkohol und einer wässerigen Salzlösung auf. Auch ein Extrakt des Apfels, in Guajakol gelöst, zeigt das gleiche elektromotorische Verhalten. Die wasserunlöslichen Fettsäuren und Triolein zeigen zwar den an lebenden Pflanzenorganen beobachteten Konzentrationseffekt wässeriger Lösungen, dagegen nicht den Säureeffekt. Das Verhalten der Phosphatide kann also nicht allein auf dem Gehalte an Fettsäuren beruhen; auch feste Eiweißkörper zeigen kein abweichendes Verhalten: es ist also wahrscheinlich, daß die bioelektrischen Potentialdifferenzen dadurch bestimmt sind, daß gewisse lebende Pflanzenorgane an ihrer Oberfläche eine Schicht von Phosphatiden oder ähnlich wirkenden wasserunlöslichen Stoffen besitzen. Zusatz von Alkohol oder Äther zur wässerigen Phase setzt die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen lebendem Organ und wässeriger Lösung herab, eine Herabsetzung, die reversibel ist; die Menge des Anästhetikums ist viel größer als zur Narkose ausreichen würde. Auch die Potentialdifferenz zwischen Lezithin oder Ölsäure in Guajakol gelöst und einer wässerigen Lösung wird durch Zusatz von Alkohol oder Äther zu einer wässerigen Phase herabgesetzt, indifferente Nichtleiter wie Traubenzucker zeigen diese Erscheinung nicht. Diese Tatsachen besitzen vielleicht eine Bedeutung für die Arbeit des Chlorophylls, welches ja eine kolloide Lösung in Lipoiden innerhalb des Chloroplasten darstellt[1]).

Timiriazeff zeigte zuerst, daß zwischen Absorption des Lichtes im Chlorophyll und Assimilation Beziehungen bestehen.

---

[1]) H. Freundlich, Chem. Weekblad **10** (1913), nach Chem. Centralbl. I, 1946 (1913). W. D. Bancroft, Journ. of Phys. Chem. **12** (1913), nach Chem. Centralbl. I. 1109 (1913). J. Loeb u. R. Beutner, Bioch. Zschr. **41**, **44**, **51** (1913).

Er stellte auf gasometrischem Wege fest, daß das Assimilationsmaximum den Strahlen zwischen B und C zukommt und daß die Kurve der Lichtabsorption mit jener der Assimilation im ganzen gleich verläuft. Er entwarf das Sonnenspektrum auf ein entstärktes Blatt und konnte dann durch die Jodprobe das Spektrum im Blatte sich ausprägend zeigen [1]). Durch seine Bakterienmethode zeigte ferner Engelmann sehr genau, daß ein Lichtstrahl desto stärkere assimilatorische Wirksamkeit entfaltet, je stärker er absorbiert wird. Daß Chlorophyll tatsächlich sensibilisierend auf Silbersalze einwirkt, sagt allerdings noch nichts betreffs seiner analogen Wirkung in der grünen Zelle, aber im Hinblick auf die Photosensibilität der Lösung von Kohlensäure im Chloroplastenstroma kann man die Möglichkeit einer solchen Wirkung, die dann mit der photodynamischen gleichzusetzen wäre, nicht kurzweg leugnen. Indessen hat Ursprung nachgewiesen, daß eine merkliche photochemische Extinktion beim Assimilationsprozeß nicht stattfindet, daß also der Betrag der absorbierten Lichtenergie nicht größer wird, wenn die Zelle assimiliert. In welcher Form aber von der assimilierenden Zelle der ungenutzte Energiebetrag abgegeben wird, darüber wissen wir nichts Sicheres. Molisch [2]) hat die Sachlage dahin gekennzeichnet, daß er sagt: „. . . daß die Verfechter der Sensibilisationshypothese durch ihren Vergleich der photographischen Platte mit dem Chlorophyllkorn hauptsächlich andeuten wollten, daß das absorbierte Licht hier wie dort in ähnlicher Weise zu chemischen Prozessen herangezogen wird, eine Annahme, die nicht unstatthaft ist.“ Bezüglich der wichtigen Frage, ob das Chlorophyll auch in der intakten Zelle fluoresziere (im Fluoreszenzmikroskop kann man, wie erwähnt, tatsächlich den Chloroplasten prachtvoll grün-rubinrot fluoreszieren sehen) äußert sich Molisch folgendermaßen: „Hansen versetzte eine alkoholische Chlorophylllösung mit einem Tropfen Olivenöl und schüttelte. Sowie sich die Tröpfchen in der Flüssigkeit fein verteilt und eine Emulsion gebildet haben, verschwindet die Fluoreszenz, kehrt aber wieder zurück, sowie die Tröpfchen sich wieder zu Boden gesenkt haben. Kohl mischte unter anderem die alkoholische Chlorophyllösung mit feinstem Quarzpulver und konnte hierdurch ebenfalls die

---

1) Über die Absorption des Lichtes und das Verhältnis der Absorption zur Stärkebildung s. A. Ursprung, Ber. d. d. bot. Ges. **36**, 73, 86, ferner 111, 122 (1918).

2) H. Molisch, Zur Lehre von der Kohlensäureassimilation im Chlorophyllkorn, Jena 1906.

Fluoreszenz zum Verschwinden bringen. Solange die Quarzteilchen schwebten, war keine Fluoreszenz zu bemerken, mit dem Sinken des Quarzes trat sie sofort wieder auf. Ich kann hinzufügen, daß solche Versuche nicht bloß mit Chlorophyll gelingen, sondern auch mit anderen fluoreszierenden Körpern, z. B. Phykocyan, Phykoerythrin, Äskulin, Eosin usw. Wird z. B. eine wässerige Phykocyan- oder Phykoerythrinlösung in einer Eprouvette mit Weizenstärke vermengt und geschüttelt, so verschwindet die Fluoreszenz sofort, kehrt aber sogleich wieder, sobald die Stärke sich teilweise oder ganz abgesetzt hat. Der fremde suspendierte Körper wirkt als trübes Medium und ist die Ursache davon, daß wir die Fluoreszenz nicht mehr sehen. Wenn ich Kohl recht verstanden habe, so meint er, daß die Chlorophyllösung bei Gegenwart eines trüben Mediums überhaupt nicht fluoresziert, daß wir also bei Gegenwart eines solchen die Fluoreszenz nicht nur nicht sehen, sondern daß überhaupt keine vorhanden ist. Ich aber meine, daß die Fluoreszenz auch im trüben Medium auftritt und daß wir sie nur deshalb nicht sehen, weil der trübe Körper das einfallende Licht nach allen Richtungen zurückstrahlt und das Fluoreszenzlicht hierdurch verdeckt. Es ist nicht einzusehen, warum eine fluoreszierende Lösung aufhören sollte zu fluoreszieren, wenn in derselben Quarzteilchen, Stärkekörnchen oder Emulsionströpfchen schweben, kurz ein trübes Medium vorhanden ist. Wenn man in eine mit alkoholischer Chlorophyllösung gefüllte Eprouvette eine zweite hineinsenkt, die zu $^1/_3$ mit Milch oder mit in Wasser suspendierten Stärkekörnchen versehen ist, so kann man beobachten, daß die Chlorophyllösung, soweit sie dem trüben Medium anliegt, ihre Fluoreszenz scheinbar ganz oder großenteils eingebüßt hat, während sie unterhalb und oberhalb der Milch deutlich fluoresziert. Niemand wird behaupten wollen, daß durch das Einschieben der inneren Proberöhre, deren trüber Inhalt ja gar nicht in Kontakt mit der fluoreszierenden Lösung kommt, die Fluoreszenz wirklich vernichtet wird, das Experiment lehrt vielmehr, daß das Fluoreszenzlicht von dem durch das trübe Medium stark reflektierten Lichte nur verschleiert wird. Dasselbe muß aber auch im lebenden Chlorophyllkorn zutreffen, da hier das Stroma, verstärkt durch andere in der Zelle vorhandene Körper, die Stelle des trüben Mediums vertritt und das Fluoreszenzlicht des Farbstoffes deckt. Das ist nach meiner Meinung der Grund, warum wir unter gewöhnlichen Umständen die grünen Blätter nicht fluoreszieren sehen.

Mutatis mutandis gilt das auch von den Rhodophyceen und Cyanophyceen, deren in Wasser lösliche Farbstoffe bekanntlich außerhalb der Pflanze eine Fluoreszenz aufzuweisen haben, die an Stärke und Kraft ihresgleichen sucht. Wenn wir uns nun vor Augen halten, daß nach Hagenbach und Reinke selbst grüne Blätter unter den oben erwähnten Umständen dennoch eine schwache Fluoreszenz erkennen lassen, so darf man unter Zugrundelegung der oben geschilderten Versuche und Erwägungen schließen, daß das Chlorophyll auch im lebenden Blatte fluoresziert, daß aber das Fluoreszenzlicht durch das trübe Stroma des Chromatophors und anderer in der Zelle vorhandener trüber Körper (Stärke, Vakuolen, Fetttröpfchen, Harzkügelchen usw.) nur maskiert ist."

Die Studien über die photodynamische Wirkung fluoreszierender Fabstofflösungen haben dazu geführt, auch die analoge Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes bei Paramaecien, roten Blutkörperchen usw. zu studieren. Hausmann[1]) und später er in Gemeinschaft mit v. Portheim fanden, daß alkoholische Auszüge grüner und auch etiolierter Blätter intensiv photodynamisch und zwar im Absorptionsmaximum zwischen den Linien B und C des Spektrums wirksam sind, in die ja auch das Maximum der Assimilationsgröße fällt. Dasselbe physiologische Verhalten zeigen auch die Derivate des Chlorophylls. Photosynthese und photodynamische Wirkung besitzen innigen Zusammenhang, auch letztere gewinnt im Kontakt mit dem plasmatischen Substrat an Intensität, sowie erstere ausschließlich in diesem Zusammenhang vor sich geht. Es fragt sich allerdings, ob das Chlorophyll auch im lebenden Chloroplasten fluoresziert, was durch die Beobachtung im Fluoreszenzmikroskop sichergestellt werden kann. Jedes einzelne Chlorophyllkorn hebt sich wie ein Blutstropfen von dunklem Grunde ab, während die Zellwand in deutlich blauer Fluoreszenzfarbe erscheint[2]). Da nun nach Goldmann[3]) fluoreszierende Farbstoffe lichtelektrische Ströme liefern, so dürfte auch in der lebenden Zelle das Chlorophyll als Energieüberträger im Zusammenhang mit dem lebenden Plasma wirken: auf alle Fälle handelt es sich bei der Assimilation der grünen Pflanzenzelle um kein rein chemisch-physikalisches,

---

[1]) W. Hausmann, Abderhaldens Fortschr. d. naturw. Forschung **6**, 243 (1912), Ber. d. d. bot. Ges. **26a** (1908); v. Portheim, Biochem. Zschr. **21**, 51 (1909).

[2]) J. Gicklhorn, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **123** (1914); R. Metzner, Bioch. Zschr. **101**, 33 (1919), **113**, 145 (1921).

[3]) A. Goldmann, Wiedemanns Ann. d. Phys. IV, **27**, 449 (1908).

sondern ein „vitales" (enzymatisch-plasmatisches) Problem. Nach K. Stern[1]) findet sich der Chlorophyllfarbstoff in der intakten Zelle in lipoider, echter, fluoreszierender Lösung, der Assimilationsvorgang geht teils in lipoider, teils in hydroider Phase vor sich und wird schon durch Spuren oberflächenaktiver Substanzen gehemmt, wenn diese die Grenzflächen der beiden Phasen verändern.

Das Prinzip der Wirksamkeit fluoreszierender Farbstofflösungen beruht, wie Noack[2]) festgestellt hat, auf Peroxydbildung; Chromogene werden durch dieselben zum Farbstoff ebenso wie durch Wasserstoffsuperoxyd, eine Wirkung, die ebenso wie die photodynamische Aktion der Fluoreszenzlösungen durch Bisulfite infolge von Reduktion aufgehoben wird. Damit im Zusammenhang steht wohl die Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie bei der Assimilationstätigkeit des Chloroplasten.

Chemie der Assimilation. Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Kohlensäureassimilation vollziehen, können natürlich nur schematisch wiedergegeben werden, da wir von dem sich wirklich vollziehenden Prozeß keine Ahnung haben können. Am meisten gestützt erscheint heute die von A. v. Baeyer vertretene Hypothese, nach welcher Formaldehyd als erstes Zwischenprodukt bei der Entstehung von Zucker auftritt. Die nahe chemische Verwandtschaft von Blatt- und Blutfarbstoff legte die Vermutung analoger funktioneller Eigenschaften nahe, unter denen namentlich die Fähigkeit, Kohlenoxyd locker zu binden, in Anspruch genommen wurde. Es sollte nun das Kohlendioxyd, wie es bei hohen Temperaturen tatsächlich möglich ist, durch die Kraft des Sonnenlichtes in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten werden. Der Sauerstoff geht wieder in die Luft zurück, das Kohlenoxyd aber vereinigt sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Formaldehyd, wobei auch das Sauerstoffatom des Wassermoleküls frei wird. Formaldehyd kann aber, wie O. Loew zuerst gezeigt hat, durch Polymerisation leicht in reduzierenden Zucker übergehen. Die schematische Formulierung dieses Vorganges wäre also: 1) $CO_2 = CO + O$; 2) $CO + H_2O = HCHO + O$; 3) $6\,HCHO = C_6H_{12}O_6$. Zunächst wurde die experimentelle Durchführbarkeit des zweiten Teiles der Baeyerschen Hypothese, die Bildung von Kohlehydraten aus Formaldehyd bestätigt und nicht nur das fertige Kohlehydrat selbst, sondern

[1]) K. Stern, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 28 (1920); Zschr. f. Bot. **13**, 193 (1921).
[2]) K. Noack, Zschr. f. Bot. **12**, 273 (1920).

eine Reihe einfacherer Zwischenstufen des Kondensationsprozesses mit Hilfe einfacher Katalysatoren dargestellt, wie sie auch in der Pflanzenzelle als wirksam angenommen werden können. Größere Schwierigkeiten bereitete die experimentelle Durchführung der ersten notwendigen Operation, der Reduktion von Kohlensäure zu Formaldehyd, welche wohl durchgeführt werden konnte, aber stets in einer dem Lebewesen nicht entsprechenden Art. Erst die Versuche von Berthelot, die Reduktion durch dunkle elektrische Entladung zu bewirken, lieferten das überraschende Ergebnis, daß dunkle elektrische Entladung, deren Wirksamkeit auch in der Natur nicht ausgeschlossen ist, nicht nur die Reduktion der Kohlensäure, sondern auch die Kondensation der Derivate zu bewirken vermöge: unter den Reaktionsprodukten fand sich Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Glykolaldehyd, karamelartige Produkte und bei Gegenwart von Stickstoff selbst aminosäureähnliche Substanzen. Besonders erfolgreich setzte W. Loeb solche Versuche fort und konstruierte tatsächlich ein Reaktionssystem, das mit einer langsam reagierenden pflanzlichen Zelle verglichen werden kann. Die Reaktionen, die sich in diesem System abspielen, können folgendermaßen formuliert werden: 1) $H_2CO_3 = CO + H_2 + O_2$; 2) $CO + H_2 = HCHO$; 3) $H_2 + O_2 = H_2O_2$; 4) $2\,HCHO = C_2H_4O_2$ (Glykolaldehyd); 5) $3\,C_2H_4O_2 = C_6H_{12}O_6$. Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist die Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff und damit die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd größer als die des gleichfalls entstandenen Kohlenoxyds mit Wasserstoff zu Formaldehyd. Diese letztere Vereinigung geht nur dann ungestört vor sich, wenn der Sauerstoff dauernd aus dem System entfernt wird, wie es ja bei der Assimilation tatsächlich geschieht. Vielleicht sind es die Lipoide, in denen das Zellchlorophyll gelöst vorliegt, welche den Assimilationssauerstoff an sich nehmen, gleichzeitig aber auch dem Chlorophyllfarbstoff Oxydationsschutz gewähren, so daß also tatsächlich nach einem Worte Wiesners dem Chloroplasten die Aufgabe zufiele, der Kohlensäure den Sauerstoff zu entreißen. Pribram und Franke gelang es in der Folge, durch die Energie des ultravioletten Lichtes, mit dem chemisch reine Formaldehydlösung bestrahlt wurde, die Kondensation zu Glykolaldehyd zu bewirken. Damit ist die ganze Verwandlung der Kohlensäure in Zucker als lichtchemischer Prozeß gekennzeichnet, wobei allerdings betont werden muß, daß die genannte Kondensation kein energiever-

brauchender Vorgang ist. Es fragt sich nun, ob Formaldehyd auch bei der Assimilation durch die grüne Zelle als Zwischenprodukt möglich ist. Von vornherein ist dies nicht wahrscheinlich, da ja bekanntlich dieser Aldehyd wegen seiner überaus großen Reaktionsfähigkeit als Gift für alles Lebende in Betracht kommt. Wenn also, wie das ja tatsächlich verschiedene Male gelungen ist, Formaldehyd in assimilierenden Pflanzenteilen nachgewiesen werden kann, so ist aus diesem Befund noch durchaus nicht auf das tatsächliche Auftreten von Formaldehyd beim Assimilationsprozeß zu schließen. Der früheren Liebigschen Hypothese von der Ameisensäure als Zwischenprodukt wurde die starke Giftigkeit dieser Verbindung für alles Lebende entgegengehalten; dasselbe gilt auch für den Formaldehyd, der allerdings eine sehr bewegliche Substanz ist, die mit Leichtigkeit in ungiftige Komplexe überzugehen vermag. Aber immerhin, einmal mit dem lebenden Plasma, wenn auch noch so kurz, in Berührung, müßte er giftig wirken. Deshalb kann das Auftreten und Finden von Formaldehyd in der lebenden Zelle kaum der Ausdruck eines Assimilationsvorganges sein, sondern muß vielmehr einer Nebenreaktion entstammen. Man darf sich offenbar die intermediären Phasen einer schnell vorwärts schreitenden Reaktion nicht in dem trägen Zustande denken, in welchem wir solche Phasen nach ihrer Isolierung kennen, sondern vielmehr in einem labilen Zustande, der sie zu weiteren Umsetzungen befähigt. Man darf sich wohl vorstellen, daß bei der natürlichen Assimilation die Zwischenprodukte, z. B. der giftige Formaldehyd, gar nicht in ihren tautomer beständigen Formen auftreten, sondern nur etwa labile Gruppierungen von Stoffen sich bilden, die augenblicklich in höhere stabile Stoffe übergehen. Es entsteht also als Zwischenprodukt der Assimilation gar nicht jene Verbindung, die wir als Formaldehyd in der Eprouvette vor uns haben, sondern es genügt die Anwesenheit der Gruppe $>$CO und —H, deren tautomer beständige Gruppierung HCHO ist; diese Gruppierung, nicht Formaldehyd, ist dann das Element der Zuckerbildung[1]). Es mag sein, daß dieses Element überhaupt nicht in freiem Zustande, sondern etwa an Eiweißkörper, Lipoide u. dgl. gebunden auftritt, und daß die Formaldehydbildung bereits eine Reaktion vorstellt, die vom normalen synthetischen Gang abweicht. Wir müssen daher

[1]) Siehe auch P. N. Raikow, Chem.-Ztg. **39**, 657 (1915); P. R. Kögel, Bioch. Zschr. **95**, 313 (1919).

Loeb zustimmen, wenn er schließt, daß es ein ganz aussichtsloses Beginnen sein dürfte, in der Pflanze nach Zwischenprodukten der Assimilation zu suchen, denn jedes isolierbare Zwischenprodukt kann bereits ein Nebenprodukt, eine tautomere, stabile Form des Zwischenproduktes sein, das selbst nicht gewinnbar ist, weil es nur im Reaktionszustande besteht und, sobald es in die dauernde Form übergeht, bereits verändert ist. Versuche, mögliche Zwischenprodukte der Pflanzenzelle als Nahrung zu bieten, haben ebenfalls zu günstigen Resultaten geführt. Wenn auch Kohlenoxyd entweder toxisch wirkt oder sich indifferent verhält, so erwies sich doch Formaldehyd und Methylalkohol als brauchbares Rohmaterial. Freilich ist auch diesen Versuchen nicht beweisende Kraft zuzuschreiben, denn wie erwähnt, dürfte ja Formaldehyd gar nicht als solcher mit dem Chromatophor in Berührung treten, wenn also Formaldehyd in Substanz geboten wird, muß er vor seinem Inreaktiontreten zunächst zerlegt und an größere Komplexe gebunden werden. Dafür spricht auch der Umstand, daß chlorophyllhaltige Zellen durch relativ große Dosen Formaldehyd nicht nur nicht geschädigt werden, sondern denselben in Bereich ihres Stoffwechsels ziehen, während etiolierte Pflanzen durch minimale Quantitäten vergiftet werden; das läßt ferner darauf schließen, daß dem Chloroplasten die umwandelnde Funktion zukommt. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß gasförmiger Formaldehyd ungleich besser verwertet werden kann als gelöster, was wohl auf der Hydratation des Formaldehyds in wässeriger Lösung und der hierdurch bewirkten geringeren Beweglichkeit des Moleküls beruhen dürfte. Durch die Hydratation wird aus $\substack{H \\ H}\!>\!C{=}O$ die Verbindung $\substack{H \\ H}\!>\!C\!<\!\substack{OH \\ OH}$, und wenn wir die Formeln der Kohlensäure, der Ameisensäure und des Formaldehyds, also der sukzessiven Reduktionsprodukte nebeneinanderstellen, so sehen wir, daß der Abbau der Kohlensäure zu Formaldehyd darin besteht, daß die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden, während im hydratisierten Formaldehyd wieder die beiden Hydroxylgruppen erscheinen:

$$\substack{HO \\ HO}\!>\!C{=}O;\quad \substack{HO \\ H}\!>\!C{=}O;\quad \substack{H \\ H}\!>\!C{=}O;\quad \substack{HO \\ HO}\!>\!C\!<\!\substack{H \\ H}.$$

Die notorische Reaktionsträgheit der Kohlensäure nötigt uns jedenfalls zu der Annahme, daß ihr Molekül bei der Assimilation in reaktionsfähigere Komplexe verändert werde. Dafür gibt es nun:

1. Chemische Anhaltspunkte der Isomerisierung, Bindung an leicht dissoziierende größere Komplexe und Koppelung mit anderen chemischen Prozessen, in erster Linie mit jenen der Nitratassimilation, so daß nicht nur Stärke, sondern schon die einfachen Kohlehydrate kein direktes Erzeugnis der Assimilation wären, vielmehr den Stickstoffkomplexen des Plastiden entstammten.

2. Physikalisch-chemische Annahmen, wie namentlich die Entwicklung großer und besonderer Oberflächen, wodurch Reaktionswiderstände in ähnlicher Weise beseitigt würden wie wir es bei den vitalen Oxydationen gesehen haben. Die große Empfindlichkeit der Assimilation gegen Hemmung der Oberflächenkatalyse wird dadurch verständlich (die ungleich größere Empfindlichkeit gegenüber der Atmung wird aus der Besonderheit der Chromatophorenoberfläche erklärlich).

3. Energetische Vorstellungen, wie die Entstehung photoelektrischer Ströme, deren Etablierung als Oberflächenreaktion mit der Wirksamkeit derselben Hand in Hand geht.

Besonders G. Woker[1]) hat sich mit der ersten Frage beschäftigt und festgestellt, daß Derivate der Kohlensäure ganz analog jenen der schwefligen Säure bei ihren chemischen Veränderungen unbeständige Intermediärformen passieren. Bei Gegenwart von Methylalkohol als Reduktor werden z. B. Bikarbonate und Karbonate von Sonnenlicht unter Bildung von Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanzen rasch angegriffen. In der Pflanzenzelle könnten die sehr verbreiteten Kalisalze für diese Umwandlung in Betracht kommen, was in guter Übereinstimmung mit Stoklasas[2]) Befunden stünde, welcher die Radioaktivität des Kaliums dafür geltend macht, dessen Strahlung mit der strahlenden Energie der Sonne in Beziehung gebracht und für die Assimilation in Anspruch genommen wird, während Willstätter dem Magnesium eine chemische Rolle bei der Photosynthese zuspricht. Von Woker wird die isomere Form mit $\mathrm{C}<\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\|\\\mathrm{O}\end{smallmatrix}$ (analog dem Kohlenoxyd) formuliert, die dann zur Addition von H_2O zu $>\mathrm{C}<\begin{smallmatrix}\mathrm{O-OH}\\\mathrm{OH}\end{smallmatrix}$ disponiert wäre. Dieses sekundäre Peroxyd neigt dann zur Abspaltung von Sauerstoff und bildet die Gruppe $>\mathrm{C}<\begin{smallmatrix}\mathrm{H}\\\mathrm{OH}\end{smallmatrix}$, isomer mit dem Form-

[1]) G. Woker, Pflügers Archiv d. ges. Physiol. **176**, 11 (1919).

[2]) J. Stoklasa, Bioch. Zschr. **108**, 98, 109, 140 (1920).

aldehyd, die dann zur Kondensation in der Zuckergruppe und durch Koppelung mit Stickstoffkomplexen[1]) zur Bildung von Proteinen geeignet wäre.

In letzter Zeit hat O. Warburg[2]) nachdrücklich auf die große Bedeutung der plasmatischen Oberflächenentwicklung für die Assimilation hingewiesen. Die Photolyse tritt auch darin zur Elektrolyse in Beziehung, daß ebenso wie bei dieser primäre und sekundäre Reaktionen genetisch verknüpft sind. Mit dem Primärprodukt, einem Derivat des absorbierenden Moleküls, reagieren dann andere Bestandteile des Photolyten oder ein anderes Primärprodukt, die Akzeptoren. Dieser Akzeptor, ein Kohlensäurederivat, bildet sich in der Zelle als Resultat einer Kette von freiwilligen chemischen Reaktionen, die aber nach dem Massenwirkungsgesetz rasch zum Stillstande kommen, wenn nicht durch Bestrahlung ihre Entfernung aus dem Reaktionsmedium durch Sekundärreaktion mit dem Primärprodukt bewerkstelligt wird. Primär- und Sekundärreaktion sind Reaktionen an Oberflächen, aber besonders die Akzeptorbildung ist im Gegensatz zur Sekundärreaktion gegen Blausäure äußerst empfindlich, so daß also dort an die katalytische Beteiligung eines Schwermetalls zu denken ist. Dagegen ist der primäre Vorgang, in welchem kein Sauerstoff abgespalten wird, nicht beeinflußbar. Überhaupt dürfte der Primärvorgang nicht das Kohlensäuremolekül betreffen, keine einfache Photolyse der Kohlensäure sein, sondern am Chlorophyll wirken. Von bestimmt hohen Kohlensäurekonzentrationen und Bestrahlungsintensitäten an läßt sich die Assimilationsgeschwindigkeit weder durch höhere Kohlensäurekonzentrationen noch durch Steigerung der Lichtintensität vergrößern. Blackman hat gezeigt, daß unter diesen Bedingungen einer Temperatursteigerung von 15° auf 25° eine Verdoppelung der Assimilationsgeschwindigkeit nach der Van't Hoffschen Regel entspricht, gemäß der Mitwirkung einer langsam verlaufenden chemischen Reaktion. Das ist aber doch nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen der Fall, denn oberhalb 37° und unter 0° gehorcht die Geschwindigkeitsänderung keineswegs der genannten Gesetzmäßigkeit, vor allem ändert sie

[1]) Auch P. Mazé, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **171**, 1391 (1920), welcher dem Hydroxylamin eine Rolle bei der Assimilation als Zwischenprodukt zuschreibt, denkt an solche Koppelungen.

[2]) O. Warburg, Bioch. Zschr. **100**, 230 (1919), **103**, 188 (1920), Naturw. **9**, 354 (1921).

sich bei höherer Temperatur auch als Funktion der Zeit, durch welche die höhere Temperatur eingewirkt hat. Wir erhalten also, abgesehen von der hypothetischen, nach Van't Hoffs Regel konstruierten aufsteigenden Assimilationskurve je nach der Dauer der einwirkenden Temperatur verschiedene andere Kurven, in welchen nicht nur eine Größenabnahme des Optimums, sondern auch eine Verschiebung seiner Lage zu beobachten ist. Um zu einer Vorstellung über den Initialwert der Assimilation bei verschiedenen Temperaturen zu gelangen, hat Blackman[1]) die fallenden Werte in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Ordinaten die Assimilation und dessen Abszisse die Zeit darstellt, worauf dann die erzielten Kurven nach rückwärts verlängert werden[2]). Man erhält so mit großer Annäherung eine primäre hypothetische Assimilationskurve, die keine Optimumkurve ist; sie wird es nur infolge der Schädigung des Sekundärvorganges durch die höhere Temperatur. Wesentlich und für unsere Vorstellung der Oberflächenreaktionen bedeutungsvoll ist es, daß die Assimilationskurve prinzipiell mit der Atmungskurve übereinstimmt, nur daß der Atmungsvorgang sich gegenüber dem Assimilationsvorgang resistenter gegen Temperatureinflüsse erweist. Aber nicht nur der Atmungs- und Assimilationsvorgang, auch Wachstum und Entwicklung bei Bakterien und den Zellen höherer Pflanzen, erleidet analoge Veränderungen (Schädigungen) durch Temperatureinflüsse, andererseits finden wir dieselben Anomalien auch bei der Einwirkung anderer Einflüsse, mögen sie nun stofflich oder energetisch sein: sie alle sind Vorgänge, die primär ohne Optimum verlaufen. Die „limiting factors“ von Blackman, welche als Schädigung, Ermüdung, Lähmung zutage treten und die ihren Ausdruck in der Optimumkurve finden, deren Optimum sich mit der Energiemenge verschiebt, erscheinen damit auf Oberflächenveränderungen zurückgeführt, auf Veränderungen des kolloiden plasmatischen Milieus, das uns mithin als feinstes Reagens auf solche Einflüsse entgegentritt.

Zur Gewinnung von 1 Mol. Traubenzucker durch Reduktion von 6 CO_2 auf die C-Stufe ist ein Energieaufwand von 690 000 cal. resp. zur Reduktion von 1 Mol. CO_2 ein Aufwand von 115 000 cal. notwendig. Zur Durchführung dieses Prozesses ist die Adsorption der Kohlensäure an die Oberfläche des intakten Chromatophoren

[1]) Blackman, Annals of botany 19, 281 (1905).

[2]) L. Jost, Biolog. Centralbl. 26, 225 (1906).

erforderlich, denn eine Auflösung von Kohlensäure in Chlorophylllösung ist lichtbeständig; die Energievermehrung der Chromatophorensubstanz infolge Einstrahlung von Lichtenergie erzeugt das photochemische Primärprodukt. Wird aber die eingestrahlte Lichtenergie nicht zur Arbeitsleistung verwendet, so entweicht sie wieder als Wärme, Fluoreszenzlicht usw. (wie im Falle eines lichtechten Farbstoffes), ein Fall, den wir schon bei den phototropen Farbstoffen kennen gelernt haben. Es wurde schon vorhin darauf hingewiesen, daß es für jede Zellart eine bestimmte maximale Assimilationsgeschwindigkeit gibt, die weder durch Erhöhung der Kohlensäurekonzentration noch der Lichtintensität überschritten werden kann. Das kommt auch in den konstruierten Kurven zum Ausdruck, in denen die Lichtintensität auf der Abszisse, der Assimilationseffekt auf der Ordinate aufgetragen wird. Die Kurve steigt zunächst geradlinig an, krümmt sich dann zur Abszisse und verläuft schließlich parallel mit ihr. Die Abhängigkeit der Assimilationsgröße von der Lichtintensität gilt für niedrige Intensitäten in voller Proportionalität, während bei höheren Intensitäten die Wirkung nicht mehr diese Abhängigkeit zeigt. Bei hoher Intensität erscheint eine Temperaturerhöhung als Funktion der RGT.-Regel, hier ist also das Tempo der Reaktion durch eine reine chemische Reaktion bestimmt, aber auch bei niedrigen Intensitäten erscheint eine solche Abhängigkeit von der Temperatur, während beispielsweise die Photolyse anorganischer Verbindungen durch niedere Temperaturen nicht beeinflußt wird. So wird von Chlorella unter niedriger Intensität bei 5^0 etwa doppelt soviel Kohlensäure zersetzt als bei 20^0. Das entspricht freilich nicht den Bestimmungen von Miß Matthaei bei Blättern von Prunus Laurocerasus, bei denen q_{10} für 0^0—10^0 = 2,40, für 10^0—20^0 = 2,12, für 20^0—30^0 = 1,76, für 30^0—37^0 = 1,81 gefunden wurde. Unter 0^0 wurde eine sehr starke Vergrößerung von q_{10}, nämlich 28,7 gefunden, was nach Kanitz den „hemmenden Einfluß der Kälte auf den Assimilationsvorgang" wiedergibt[1]). Indessen spielt hier das Versuchsobjekt wohl ebenso eine Rolle wie die übrigen Bedingungen und Maßeinheiten des Versuches. Warburg schließt aus seinen Ergebnissen, daß bei höherer und niedriger Intensität verschiedene chemische Vorgänge die Assimilationsgeschwindigkeit bestimmen, was in der gegensätzlichen Richtung

[1]) Matthaei, Philos. Transact. of the Roy. Soc. of London Ser. B, **197**, 47 (1904); A. Kanitz, Zschr. f. Elektrochem. **42** (1905).

des Temperatureinflusses für die verschiedenen Intensitätsgebiete sich ausdrückt. Während nämlich bei niedriger Intensität das energiereiche photochemische Primärprodukt reagiert, spielt sich bei hoher Intensität ein einfacher, der RGT.-Regel gehorchender chemischer Vorgang ab. Der erste Vorgang ist gegen Blausäure relativ wenig empfindlich, während der letztere dadurch stark gehemmt wird. Aber nicht die Adsorbierbarkeit der Blausäure bewirkt diese Hemmung, sondern ihre Reaktion mit Schwermetallen, in erster Linie mit dem Eisen des Zellkörpers. Dagegen bildet sich in der von Blausäure beeinflußten Zelle unbehindert das Primärprodukt und betätigt sich als Reduktionsmittel wie in der normalen Zelle; da trotzdem Kohlensäure nicht reduziert wird, ergibt sich das wichtige Resultat, daß Kohlensäure als solche in einer bestrahlten Zelle nicht reaktionsfähig ist; erst in der rein chemischen Reaktion wird sie gegenüber dem photochemischen Primärprodukt als photochemischer Akzeptor reaktionsfähig. Unabhängig davon entstehen und sind die bei der Sauerstoffatmung wirksamen Akzeptoren. Die Bildung der Assimilationsakzeptoren hält sich auch nach Unterbrechung der Bestrahlung Bruchteile einer Sekunde konstant, wird dann immer kleiner, und es bildet sich nach 20 Sekunden ein Dunkelgleichgewicht aus, welches erst nach wiedereinsetzender Bestrahlung unter Verbrauch der angehäuften Akzeptormenge gestört werden kann. Eine bestimmte Menge absorbierter Strahlung zersetzt mehr Kohlensäure, wenn die Bestrahlung durch kurze Dunkelperioden unterbrochen wurde, als bei konstanter Belichtung. Der photochemische Primärvorgang im bestrahlten Chlorophyllkorn bleibt immer derselbe, während die Kohlensäurereduktion als der beeinflußbare Sekundärvorgang erscheint. Damit aber rückt der Assimilationsvorgang in den Bereich der Reizprozesse. Man konnte ja bis vor kurzem zweierlei lichtchemische Prozesse unterscheiden, solche, bei denen das Licht lediglich als „Reizfaktor", nämlich katalytisch wirkt, beim Phototropismus oder Phototaxis und solche, bei denen es energieliefernd, zur Bildung chemischer Komplexe, auftritt. Eine solche Zweiteilung läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht mehr durchführen, denn einerseits ist auch bei den „echten" Reizreaktionen eine bestimmte Energiemenge nötig und nur die Nachwirkung länger, andererseits auch bei der Kohlensäureassimilation eine „Induktion", ein Ansteigen bis zu einem konstanten Wert, ein Absinken, eine Nachwirkung im Dunkeln, zu beobachten.

Die Assimilation wird gehemmt, wenn die assimilierende Zelle mit sonst indifferenten Stoffen zusammengebracht wird, welche von den festen Zellbestandteilen adsorbiert werden, so daß wir die Oberfläche der festen Zellbestandteile als den Sitz der wirksamen Vorgänge ansehen müssen, an welcher normalerweise das photochemische Primärprodukt und der Akzeptor zusammentreffen und reagieren. Auch wenn diese von der Oberfläche verdrängt werden, wird die Lichtenergie vom Chromatophor absorbiert, aber verwandelt oder unverwandelt wieder abgegeben. Die besondere Empfindlichkeit des Chromatophors gegen oberflächenaktive Stoffe erklärt sich daraus, daß das Chlorophyll in der Zelle eine Emulsion von Chlorophyll-Lipoid und hydroider plasmatischer Grundsubstanz darstellt, deren Oberflächenbedeckung die Reaktion aufhebt. Die Grenzfläche der Chromolipoidtröpfchen gegen das plasmatische Stroma ist eben eine besondere[1]). Durch oberflächenaktive Substanzen aber wird ein Zusammenfließen der Lipoidtröpfchen, eine Entmischung der Chloroplastenemulsion und damit eine Verringerung oder Zerstörung der Grenzfläche zwischen Hydroid- und Lipoidphase bewirkt werden.

Elektrochemische Vorgänge bei der Photoreduktion der Kohlensäure nehmen Schaum[2]) und Wislicenus[3]) an, indem der Kohlensäurekomplex durch Anlagerung an das Chlorophyllmolekül eine solche Beeinflussung der Elektrovalenzfelder erfahren soll, daß eine Lockerung des Moleküls erfolgen kann, oder durch direkte anodische Desoxydation zweier peroxydischer Gegenstücke des Karbonations und eines Peroxydes.

Daß bei Darreichung von Formaldehyd in Gasform die Stärkebildung unterbleibt und dafür der Hauptsache nach reduzierender Zucker gebildet wird, hat nichts mit der Assimilationstätigkeit zu tun, die ja mit der Stärkebildung nur indirekt zusammenhängt, sondern ist die Folge einer durch Formaldehyd bewirkten Inaktivierung der synthetisierenden Seite der Diastase. Die günstigeren Resultate durch gasförmigen Formaldehyd sind zweifellos nur auf die größere Beweglichkeit dieses Aggregatzustandes zu beziehen, denn wollte man annehmen, der Formaldehyd müsse erst als solcher mit dem Protoplasten in Reaktion treten, so wäre das nicht verständlich, da er ja offenbar doch nur in Lösung durch

---

[1]) K. Stern a. a. O.

[2]) K. Schaum, Ber. d. d. chem. Ges. 51, 1372 (1918).

[3]) H. Wislicenus, ebendas. 51, 942 (1918).

den Zellsaft zum Protoplasma gelangen könnte. So aber können wir uns vorstellen, daß schon in der Wand jene Verwandlung des Formaldehydmoleküls erfolgt, vielleicht unterstützt durch die photodynamische Wirkung des Chlorophylls, so daß also nicht Formol, sondern eine Formaldehydverbindung von Eiweiß- oder Lipoidnatur mit dem Plasma in Berührung tritt. Die Kohlensäure würde dann, im Dispersionsmedium von Wand und Plasma gelöst, in Berührung mit dem Chloroplasten derart mit den Konstituenten der lebenden Zelle reagieren, daß die labilen Reduktionsprodukte, gebunden an jene Stoffe, sich zu höheren Komplexen kondensieren, ebenso wie aus dem Zucker im Plasma dann durch weitere Kondensation Stärke wird. Der Unterschied im Prozeß der Zucker- und der Stärkebildung besteht also darin, daß für jene die photodynamische Wirkung des Chlorophylls in Anspruch genommen wird, diese durch einen bloßen enzymatischen Prozeß erfolgt, beide aber aus der in das Plasma eingegangenen, gewissermaßen „maskierten" Kohlensäure durch Kolloidreaktionen entstehen. Dasselbe gilt natürlich für die Zellen der Wasserpflanzen, auch hier gelangt die Kohlensäure nicht als solche in wässeriger Lösung zu den Chlorophyllkörpern, sondern in kolloidveränderter Form. Es fragt sich nun noch, ob die Kohlensäure auch aus ihren Verbindungen, den Karbonaten, von den grünen Pflanzenzellen entrissen werden kann, in derselben Weise, wie ja auch der Atmungssauerstoff nicht gasförmig zur Verfügung stehen muß, sondern aus Verbindungen entnommen werden kann. In frisch hergestellten Alkalikarbonatlösungen sieht man nun bei Wasserpflanzen keine Assimilation eintreten, wohl aber, wenn die Lösung längere Zeit an der Luft steht. Das Karbonat dissoziiert nämlich und die schwache Kohlensäure wird hydrolytisch gespalten: $Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows 2\,Na^+ + HCO_3^- + OH^-$. Von außen dringt Kohlensäure ins Wasser ein und dissoziiert ebenfalls: $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$, so daß in der Lösung nunmehr H- und OH-Ionen vorliegen, die sich zu Wasser vereinigen. Die Dissoziation der Kohlensäure wird in derselben Weise weitergehen, bis alle OH-Ionen neutralisiert sind, worauf in das nunmehr kohlensäurefreie Wasser soviel Kohlensäure aufgenommen wird, bis die normale Tension erreicht ist. Dasselbe ereignet sich in einer Bikarbonatlösung, indem von dieser fortwährend bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes Kohlendioxyd abgegeben wird: $NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^-$; $HCO_3^- \rightleftarrows CO_2 + OH^-$. In frisch bereiteter Bikarbonatlösung werden also Wasserpflanzen sofort, in

einer neutralen Karbonatlösung erst allmählich zu assimilieren beginnen; während die Assimilation in der Bikarbonatlösung allmählich aufhört. Es kommt also die Möglichkeit, daß die Zellen HCO_3^--Ionen aufnehmen, nicht in Betracht, da dieselben in beiderlei Lösungen in gleicher Weise enthalten sind, die Assimilation aber nur nach Maßgabe der in freier Form vorliegenden Kohlensäure erfolgt. Indessen ist diese Frage noch nicht durchaus abgeschlossen. Alle Endprodukte der Assimilation, die als solche bezeichnet werden, in erster Linie Stärke, aber auch Fett, Fukosan, Paramylum usw. entstammen nicht direkt dem Assimilationsprozeß, sondern sekundären Umwandlungsvorgängen, die teils rein chemischer, teils enzymatischer Natur sein dürften.

Zuletzt haben Willstätter und Stoll[1] mit einem sehr großen Arbeitsapparat die Frage des Assimilationsproblems bearbeitet. Ihre Untersuchungen gipfelten in der Frage, ob es möglich sei, mit den reinen Pigmenten der Pflanzenzelle die Schluß- oder Teilvorgänge nachzuahmen, die wir in der lebenden Zelle vor sich gehen sehen. Alle diese Versuche verliefen negativ, ebenso ergab das Bemühen, Zwischenprodukte der Assimilation zu fassen, nichts wesentlich Neues, sondern führte zur Bestätigung der älteren Anschauungen. Es könnte demnach der große Aufwand an Geist und Arbeit, welcher diese Untersuchungen zweifellos zu den hervorragendsten biochemischen der letzten Zeit macht, verschwendet erscheinen, wenn nicht einerseits zahlreiche irrige Anschauungen dadurch berichtigt, hypothetische bestätigt erscheinen würden und vor allem die vollständige kritische Zusammenstellung alles Vorgängigen für jede künftige Arbeit ebenso grundlegend wirken muß, wie sie Impulse zu neuen Untersuchungen liefert. Während die gelben Begleitfarbstoffe keinerlei Funktion bei der Assimilation[2] und wie es scheint, auch nicht beim Atmungsprozeß besitzen, reagiert das grüne Pigment chemisch, indem es von der Kohlensäure unter Abspaltung des Magnesiums zersetzt wird, eine Zersetzung, die aber nichts mit dem von früheren Forschern bei der Assimilation ständig vor sich gehenden angeblichen Zerfall und Neubildung des Chlorophyllfarbstoffes gemein hat. Nun entsteht unter Anlagerung der Kohlensäure an den Magnesiumkomplex

[1]) R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.

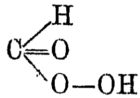
[2]) Nach Iwanowski, Ber. d. d. bot. Ges. **32**, 433 (1914) schützen die gelben Pigmente die assimilierenden grünen vor der Photolyse.

der Chlorophylle eine Additionsverbindung, auf welche sich die photodynamische Wirkung insofern bezieht, als das Licht durch Umgruppierung der Kohlensäurevalenzen die Möglichkeit schafft, daß dieser Komplex durch Enzymwirkung, also unter Eingreifen der plasmatischen Chloroplastenkomponente zerlegt wird. Die Sensibilisierung des Lichtes geht also in jenem Komplex vor sich, an den die Kohlensäure oder ein Derivat derselben angelagert ist. Durch diese Bindung wird die Kohlensäure im Chloroplasten gespeichert und ihre Aufnahmegeschwindigkeit erhöht. Die Konzentration des CO_2 im Helianthusblatt ist z. B. unter den gewöhnlichen Bedingungen der Atmosphäre mehr als das zwölffache der wässerigen Lösung, wobei allerdings auch an Oberflächenadsorption zu denken wäre[1]). Die Chlorophyllmenge bleibt während der Assimilation konstant, jedoch ändert sich die „Assimilationszahl" d. i. das Verhältnis zwischen assimilierter Kohlensäure und Menge des Chlorophylls, die gerade im Blatte vorliegt, stark nach äußeren und inneren Bedingungen. Für die Aufklärung des Chemismus der Assimilation ist die Verfolgung des assimilatorischen Gaswechsels von Bedeutung. Denn wenn der gesamte Sauerstoff aus der Kohlensäure in Freiheit gesetzt und diese zur Reduktionsstufe des Formaldehyds desoxydiert werden soll, muß der Koeffizient des Gaswechsels Eins betragen, was auch konstant der Fall ist. Allerdings besteht ein Einwand darin, ob der Atmungsgaswechsel trotz der in allen Versuchen hochgesteigerten Assimilationsleistung nicht doch das Resultat beeinflussen konnte. Da demnach vor der vollständigen Desoxydation keine Kohlenstoffverbindung vom Chloroplasten losgelöst werden kann (bei Koeffizient = 1), so sind Zwischenprodukte wie Ameisensäure, Oxalsäure usw. unmöglich.

Die chemische Funktion des Chlorophylls bei der Assimilation beruht also in der Bildung der leicht dissoziierbaren Kohlensäureverbindung, die vielleicht in einer Anlagerung der Kohlensäuregruppen an eine Hydroxyl- oder Aminogruppe besteht. Jedenfalls erscheint das Chlorophyll im Blatt vor der zersetzenden Wirkung der Kohlensäure geschützt, der es in der reinen kolloiden Lösung mehr oder weniger rasch verfällt. Jede Anschauung, worin der chemische Vorgang in einer Umlagerung (Isomerisierung) des von

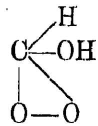
[1]) H. Schroeder, Ber. d. d. bot. Ges. 36, (9) (1918); hier auch eine bemerkenswerte Kritik der Anschauungen Willstätters und Stolls, die sich auf den Ausschluß von Säuren als Zwischenprodukten der Assimilation infolge der Konstanz der Zahl 1 beim Quotienten des Gaswechsels beziehen.

den Chloroplasten gebundenen Kohlensäuremoleküls besteht, ob man es sich als ein Peroxyd der Ameisensäure oder des Formaldehyds, gemäß den Formeln



Perameisensäure

oder



Formaldehydperoxyd

vorstellt, ist hypothetisch. Die Bindung erfolgt an das Magnesium des Chlorophyllkomplexes. Dieses Reduktionsprodukt bleibt solange in Verbindung mit dem Chlorophyll, bis der gesamte Sauerstoff abgespalten ist. Nun muß der Formaldehyd bei seiner Ablösung vom Chlorophyll, mit dem er nicht additionell verbunden sein kann, sofort polymerisiert werden, wozu keine Energiezufuhr mehr erforderlich ist. Wenn also Formaldehyd nur im Lichte für grüne Pflanzen einen Nährstoff darbietet, so ist es wahrscheinlich, daß er zuerst photochemisch in Kohlensäure verwandelt und diese erst assimiliert wurde. Im einzelnen kann man wohl auf Grund der erhobenen Befunde verschiedene Hypothesen über die Stufen des chemischen Vorganges aufstellen, indessen entspricht die von Willstätter und Stoll entwickelte Anschauung den experimentellen Befunden am besten.

Sicher ist ferner, daß sich die Chloroplasten der meisten Pflanzen, wie Molisch[1]) festgestellt hat, durch ein starkes Reduktionsvermögen gegen Silbernitrat auszeichnen, eine Reduktion, die schon beim Absterben des Chloroplastenstromas verloren geht. Wie schon erwähnt, soll es sich nach Czapek[2]) hier nicht um eine Lebensreaktion infolge einer aldehydischen Substanz handeln, die bei der Assimilation entsteht, sondern um verschiedene Depside, die, in den Pflanzengeweben allgemein verbreitet, mit der Assimilation nichts zu tun haben dürften. Mit der Assimilation in direkter Beziehung steht wohl auch nicht der von Curtius und Franzen[3]) in grünen Blättern gefundene α, β-Hexylenaldehyd, den A. Meyer[4]) sogar als aus dem „Assimilationssekret" stammend bezeichnet, das

---

[1]) H. Molisch, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **127** (1918).

[2]) F. Czapek, Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 246 (1920). Dagegen H. Molisch, ebendas. **39**, 136 (1921).

[3]) Curtius und Franzen, Annal. d. Chem. **390**, 89 (1912), **404**, 93 (1914) Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910, 1912, 1916.

[4]) A. Meyer, Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 586, 674, (1917), **36**, 235 (1918).

er in Form von öligen Tropfen in den Chloroplasten findet. Jedenfalls ist die Natur dieser lipoidischen Tröpfchen ebenso unklar wie ihre fraglichen Beziehungen zur Assimilation.

Wir sehen aus alledem, daß rein chemische Forschung zur Erklärung des fundamentalen Mechanismus der Assimilation nicht ausreicht, und daß in letzter Linie doch wieder das spezifische Vermögen des Protoplasten, seine Oberflächeneigenheiten, seine kolloiden Verhältnisse sowohl für die Verwertung der Energie als für die chemischen Prozesse selbst maßgebend sind. Die scheinbar chemisch so einfache Verwandlung von Kohlensäure und Wasser in organische Komplexe erfolgt in der Zelle offenbar auf höchst komplizierte Weise unter Koppelung energetischer und stofflicher Vorgänge, und die schließlichen stickstofffreien Reaktionsprodukte der Assimilation entstammen nicht, wie es scheinen möchte, einer einfachen geradlinigen Synthese, sondern vielmehr einem unter Desamidierung erfolgenden Abbau, einem Vorgang, der sich wahrscheinlich bei allen chemischen Prozessen abspielt, die im Protoplasten ihren Sitz haben.

Literaturverzeichnis[1])

E. Abderhalden, Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier, Berlin 1912 89

E. Abel (Zwischenreaktionskatalyse), Zschr. f. Elektrochem. **13** (1907) . 64, 149

Agulhon (Enzyme u. Licht), Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **152, 153** (1911) . 168

A. Åkermann (Cytoplasmafäden), Lunds Univ.-Årsskr., N. F. Avd. 2, **12** (1916) 124

Altmann (Nukleoproteide), Arch. f. Physiol. 1889 147

U. Angelstein, Untersuchungen über die Assimilation snbmerser Wasserpflanzen. Breslau 1910 364

V. Arcichovskij (Wirkung starker Säurekonzentrationen), Biochem. Zschr. **50** (1913) 42

W. H. Arisz (Phototropismus), Rec. trav. bot. Néerland. **12**, 1915 . 328, 337

L. Arisz (Änderung des Quellungszustandes), Koll. chem. Beih. **7** (1915) . . 25

E. F. Armstrong (Enzymsynthesen), Proc. Roy. Soc. **73** (1904), **76** (1905), **80** (1908) 153

A. Bach (Sauerstoffaktivierung), Compt. rend. **124** (1897), Ber. d. d. chem. Ges. **35** (1902), **36** (1903), **37** (1904), **38** (1905), **41** (1908) . . . 272, 282

— (Tyrosinase), Bioch. Zschr. **60** (1914), 167

— u. R. Chodat (Oxydasen), Arch. des Sciences Phys. et Nat. **17** (1904), Ber. d. d. chem. Ges. **37** (1904), **41** (1908), Bioch. Zschr. **34**, **42** (1912) . 166

A. v. Baeyer (Assimilation), Ber. d. d. chem. Ges. **3** (1870) 377

M. Baker (Formaldehydassimilation), Annals of Bot. **27** (1913) . . . 378

A. L. van de Sande Bakhuyzen, Analyse der fototropische stemmingsverschijnselen, Dissertation, Groningen 1920 . . . . 322, 333 ff.

W. D. Bancroft (Elektrochemie d. Lichtes), Journ. of Phys. Chem. **12** (1913) . 374

J. Bang (Lipoide), Ergebn. d. Physiol. **6** (1907); Chemie u. Biochemie der Lipoide, Wiesbaden 1911 . . . 138

De Bary (Immunität bei Pflanzen), Bot. Ztg. 1866 172

K. Bassalik (Korrosion von oxals. Kalk durch Bac. extorquens), Jahrb. f. wiss. Bot. **53** (1914) 262

O. Baudisch (Stickstoffassimilation), Naturwissensch. 1914; Centralbl. f. Bakt. (II) **32** (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **44** (1911) u. Klinger, ebendas. **49** (1916), **50** (1917), **51** (1918) . 86

B. Baule (Gesetz des Minimums), Landw. Jahrb. **51** (1918), **54** (1920) . 298

Baumann u. Gully (Humussäuren), Mitteilungen d. Kgl. bayr. Moorkulturanst. 1910 28

G. Baur (Infektion kei Pflanzen), Ber. d. d. bot. Ges. **22** (1904), **24** (1906), **25** (1907) 179

---

[1]) Da dieses Verzeichnis auch für den weniger Eingearbeiteten zur Orientierung dienen soll, sind unter Umständen auch Zitate aufgenommen, die im Text nicht ausdrücklich genannt sind.

W. M. Bayliss (Beziehungen von Adsorbens und Adsorbat), Proc. Roy. Soc. Ser. B 81 (1909), Koll. Zschr. 6 (1910) . 38
— (reversible Koagulation), Proc. Roy. Soc. London Ser. B 91 (1920) . . 40
— Das Wesen der Enzymwirkung, Dresden 1910 160
J. Beauverie (Immunisierung v. Pflanzen) Compt. rend. II 1901 . . . 172
H. Bechhold (Zonenphänomene), Zschr. f. physik. Ch. 48 (1904), 52 (1905) . 42
— und J. Ziegler (Membranwirkung), Koll. Zschr. 6 (1910) . . 6, 186
— Die Kolloide in Biologie und Medizin, Dresden u. Leipzig 1919 . . 17
Becquerel (Sensibilisation), Compt. rend. 79 (1875) 374
M. W. Beijerinck (Virus), Centralbl. f. Bakt. II, 2 (1899) 180
— (Zerstörung anorgan. Verb. durch Bakterien), Centralbl. f. Bakt. II, 11 (1903) 262
W. Benecke (Lichtplasmolyse), Jahrb. f. wiss. Bot. 35 (1900) . . 69, 298
Benrath (Photochemie), Zschr. f. physik. Chem. 74 (1910), Ann. d. Chem. 382 (1911) 73
— Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg 1912 331
L. Berczeller (Plasmamembran), Bioch. Zschr. 84 (1917) 209
J. Bernstein, Elektrobiologie, Braunschweig 1912 103
G. Bertrand (Lakkase), Compt. rend. 118 (1894), 122 (1896), 123 (1896), Ann. de chim. et de phys. (7) 12 (1897) 154, 288
W. Biedermann (Bildung eines Enzyms durch Komplexbildung aus der Amylose der Stärke durch Ionenwirkung), Fermentforschung 1 (1916), 4 (1920) 165
Bierry, Giaja, Henri (Pankreassaft), Compt. rend. Soc. Biol. 60 (1906) 156
A. H. Blaauw (Lichtperzeption), Rec. trav. bot. Neerl. 1908 320
— (Wachstumsreaktion infolge Lichtreizes) Zschr. f. Bot. 6 (1914), 7 (1915), Licht und Wachstum III, Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool Nr. I, 97 (1918) 296, 303, 311
Blackman (Reaktionsgeschwindigkeit bei der CO_2-Assimilation), Annals of Bot. 19 (1905) 68, 383
Bloch (Enzyme d. Nukleinsäure), Bioch. Centralbl. 5 (1904) 163
Block (Statolithen), Beih. z. bot. Centralbl. 29 (I) (1912) 350
Th. Bokorny (Enzyme), Bioch. Zschr. 70 (1915), 94 (1918), 100 (1920) 149, 167
— (organ. Ernährung grüner Pflanzen), Bioch. Zschr. 71 (1915), Arch. f. d. ges. Physiol. 172 (1918) . . 362
K. Boresch (Adsorptionen), Zschr. f. Bot. 6 (1914) 124, 125
— (Blaualgen, Oscillarien usw.), Jahrb. f. wiss. Bot. 52 (1913), Ber. d. d. bot. Ges. 37 (1919) . . 246, 247, 250
G. A. Borowikow (Pflanzenwachstum), Bioch. Zschr. 48 (1913) . . . 339
Ch. Bose u. Guruprasama (Wasserverschiebungen), Proc. Roy. Soc. London Ser. B. 90 (1919) 298
Boysen-Jensen (Leitung phototr. Reize in Avena), Ber. d. d. bot. Ges. 28 (1910), 31 (1913) 315
— (Synthesen und Energieaufwand), Bioch. Zschr. 40 (1912) 252
C. Bremekamp (Theorie des Phototropismus), Rec. trav. bot. Néerl. 15 (1918) 320
G. Bredig (Katalyse und Fermentwirkung), Ergebn. d. Physiol. 1 (1902), Ber. d. d. chem. Ges. 41 (1898) . 42, 63
W. Brenner (Mineralstoffe und Plasmakolloide), Ber. d. d. bot. Ges. 38 (1920) 118, 201
G. E. Briggs (Wirkung eines inneren Faktors bei der Chlorophyllarbeit), Proc. Roy. Soc. London, Ser. B 91 (1919) 79
R. Brown (Molekularbewegung), Philos. Mag. (1) 4 (1828), 6 (1829), 8 (1830), Poggend. Ann. d. Phys. 14 (1828) 40

Brown u. Escombe (Energiebilanz b. d. Photosynthese), Proceed. of the Roy. Soc. **76** (1905) 366

Brown u. Morris (Stärkeverzuckerung), Journ. of the chem. Soc. **57** (1890) 150, 367

E. Buchner und M. Hahn, Die Zymasevergärung, München und Berlin 1903 263

G. D. Buchner und J. H. Kastle (künstliche Entwicklung v. Pflanzenembryonen) Journ. of Biol. Chem. **29** (1917) . 158

J. Buder (Reizbegriff), Jahrb. f. wiss. Bot. **58** (1918) 297, 321

— (phototr. Fundamentalversuch), Ber. d. d. bot. Ges. **36** (1918), **38** (1920) 321

R. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und über das Protoplasma, Leipzig 1882 . 2, 122

H. H. Bunzell (Oxydase), Journ. of biol. Chem. **28** (1916) 152

Buscalioni und Pollacci (Anthocyan), Atti dell Ist. Bot. Univ. di Pavia **8** (1903) 226

G. Busk (Photobiologische Sensibilisatoren), Biochem. Zschr. **1** (1906) . . 364

W. Butkewitsch (Enzym u. Substrat), Bioch. Zschr. **10** (1908), **16** (1909) 165

Cavara (Osmotischer Druck in Abhängigkeit von äußeren Verhältnissen), Boll. soc. bot. ital. **56** (1901), Contrib. biol. vegetal. **4** (1905) 8

Chapman, Gee (photochemische Reaktionen), Journ. of the Chem. Soc. London **99** (1911) 312

R. Chodat u. K. Schweizer (Tyrosinase), Arch. des Sc. phys. et nat. (IV) **35** (1913), Bioch. Zschr. **57** (1913) . 166

— u. Mitarbeiter (Oxydasen), Bioch. Centralbl. **1** (1903), Ber. d. d. chem. Ges. **35** (1902), **37** (1904), Archives des Sc. phys. et nat. **32** (1911), **33** (1912), **35** (1913), **39** (1915) und A. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. **37** (1904), **41** (1908), Biochem. Zschr. **34**, **42** (1912) 166

Ciamician (Photochemie), Ber. d. d. chem. Ges. seit 1905 73

H. Colin (organische Ernährung grüner Pflanzen), Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **168** (1919) 362

R. Combes (Anthocyan), Compt. Rend. de l'Acad. d. Sc. **152**, **153** (1909, 1910, 1911), Révue gén. de Bot. **22** (1910), Compt. rend. de Biol. **137** (1913), **138** (1914), Ber. d. d. bot. Ges. **31** (1913) 229

M. M. Mac Cool (Nährsalze u. Wachstum), Cornell University Agric. Exper. Station 1913 361

A. Croft Hill (Reversible Enzymwirkung), Journ. chem. Soc. Trans. **83** (1903), Journ. of the chem. Soc. **73** (1898), Proc. of the Chem. Soc. **17** (1901) 153

Cross, Bevan, Cl. Smith (Zuckeroxydation durch $H_2O_2 + FeSO_4$), Proceed. of the chem. Soc. **14** (1897/98) . 282

J. N. Currie (Stufenweiser Abbau der Kohlehydrate durch Asp. niger), Journ. Biol. Chem. **31** (1917) . . . 262

Curtius u. Franzen (Hexylenaldehyd), Annal. d. Chem. **390** (1912), **404** (1914), Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910, 1912, 1916 391

F. Czapek (Adsorptionserscheinungen, biologische), Jahrb. f. wiss. Bot. **56** (1915) 30, 102

— (Geotropismus), Jahrb. f. wiss. Bot. **27** (1895) 357

— (Depside), Ber. d. d bot. Ges. **38** (1920) 57, 391

— (Adsorption), Ber. d. d. bot. Ges. **37** (1919) 125

— (Homogentisinsäure), Jahrb. f. wiss. Bot. **43** (1906) 314, 315

— Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen, Jena 1911 136

— Biochemie der Pflanzen, Jena 1913, 2. Aufl. 127

Czartkowski (Anthocyan), Sitz.-Ber. d. Warschauer Akad. d. Wiss. 1911 . 231

Dafert und Miklauz (Phytomelane), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 1911 113
F. Dauwe (Adsorption von Enzymen durch Kolloide), Hofm. Beitr. 6 (1906) . 271
H. Devaux (Elektivvermögen der Zellwand), Compt. rend. de l'Acad. d. sc. 162 (1916) 97
— (Adsorption), Compt. rend. 132, 133 (1901), 162 (1916), Procès verb. de sc. de l. Soc. d. Sc. phys. et nat. d. Bordeaux 1903/1904 27
F. G. Donnan (elektr. Ersch. in Zellen), Zschr. f. Eletrochem. 17 (1911) . 103
J. Duclaux (Emulsionsgallerten), Compt. rend. 148 (1909). Journ. chim. phys. 5 (1907) 127
Ehrenfeld (Lezithin), Zschr. f. physiol. Chem. 56 (1908) 140
F. Ehrlich (Fuselölbildung), Bioch. Zschr. 2 (1906), 18 (1909), 36 (1911), 63 (1914), Ber. d. d. chem. Ges. 39 (1906), 40 (1907), 41 (1908), 44 (1911), Zschr. d. Vereins d. d. Zuckerindustrie 55 (1905) 164, 266
A. Einstein (Molekularkinetik), Ann. d. Phys (4) 17 (1905), 19 (1906), Zschr. f. Elektroch. 13 (1907) 40
Eisler u. L. v. Portheim (Giftwirkung bei Pflanzen), Ber. d. d. bot. Ges. 29 (1911), Zschr. f. Immunitätforsch. 1 (1908), Bioch. Zschr. 21 (1909) . 177
A. Ellinger (Fäulnis), Ergebn. d. Physiol. 6 (1907) 279
O. Emmerling (Enzyme und Licht), Ber. d. d. chem. Ges. 34 (1901) . . 153
— (Synthesen durch Maltase), Ber. d. d. chem. Ges. 34 (1901) 153
J. Endler (Permeabilität des Plasmas für Salze), Bioch. Zschr. 42, 45 (1912) 31, 124, 200
Th. W. Engelmann (Assimilation), Bot. Ztg. 1893, 1884 374
— (Doppelbrechung als Reizwirkung), Arch. f. d. ges. Physiol. 29 (1882); Sammelreferat 1905 355
C. Engler u. Mitarbeiter (Sauerstoffaktivierung), Ber. d. d. chem. Ges. 30 (1897), 31 (1898), 33 (1900), 34 (1901), 59 (1909), Über Zerfallsprodukte in der Natur, Leipzig 1911 282
C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904 . . 282
A. Erlandsen, Undersögelser over Hjertets fosfatider, Kopenhagen 1906 . 140
H. Euler (Chemie der Enzyme), Ergebn. d. Physiol. 6 (1907), Zschr. f. physiol. Chem. 74, 76 (1911), 77, 79, 80 (1912) 155, 270
H. Euler u. O. Svanberg (Ausbildung von Enzymen durch Reizstoffe), Zschr. f. physiol. Chem. 100 (1917), 102 (1918) 269
A. E. Everest (Anthocyan), Proc. Roy. Soc. London B 88 (1915), 90 (1917) . 230
J. K. Ewald (postmortale Trübung der Augenlinse), Arch. f. d. ges. Physiol. 72 (1898) 123, 344
Fahrion (Atmungspigmente), Zschr. f. angew. Chem. 1903, ... 288
W. O. Fenn (Quellungsbeeinflussung durch Salze), Journ. of Biol. Chem. 33 (1918) 136
Fenton (sekundäre Peroxyde), Journ. of the chemic. Soc. 65 (1894) . . 282
— u. Gostling (Holzsubstanz), Journ. of the chem. Soc. 1899, 1901 . . 107
J. Fiehe, Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium. Dissertation, München 1904 113
Findlay, Der osmotische Druck, Dresden u. Leipzig 1914 8
A. Fischer (H- und OH-Ionen als Keimungsreize), Ber. d. d. bot. Ges. 25 (1907) 50
E. Fischer (Konfiguration und Wirkung der Enzyme), Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), 28 (1895), Zschr. f. physiol. Chem. 26 (1898) 31, 167
— (Depside), Ber. d. d. chem. Ges. 46 (1913) 235
H. Fischer (Kohlensäureernährung der Pflanzen), Ber. d. d. bot. Ges. 30 (1912) 366

H. Fischer und M. O. Hooker (rhythmische Reaktionen), Koll. Zschr. **19** (1916) 46

M. H. Fischer, Das Ödem usw., Dresden 1910 21

H. W. Fischer (Erfrieren), Beitr. z. Biol. d. Pfl. **10** (1911) 24

H. Fitting (isotonische Koeffizienten), Jahrb. f. wiss. Bot. **56** (1915), **57** (1917), **59** (1919) . . 9, 124, 209

— (Reizvorgänge), Ergebn. d. Physiol. **4** (1905) 90

— (Untersuchungen über den geotropischen Reizvorgang), Jahrb. f. wiss. Bot. **41** (1905) 345

— (Lichtperzeption und phototropische Empfindlichkeit), Jahrb. f. wiss. Bot. **45** (1907) 329

— (Die Leitung tropistischer Reize in parallelotropen Pflanzenteilen), Jahrb. f. wiss. Bot. **44** (1907) . . 306, 315

— (Anthocyan), Zschr. f. Bot. **4** (1912) 241

A. Fodor (Enzym als Kolloid), Koll. Zschr. **27** (1920) 152

J. Folpmes (Tyrosinase], Bioch. Zschr. **78** (1916) 167

S. Fränkel und L. Dimitz (Atmung durch Intermediärkörper), Wiener med. Wochenschr. 1909 288

— und M. Hamburg (Diastase), Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8** (1906) . 151

H. Franzen u. O. Steppuhn (Alkoholgärung), Zschr. f. physiol. Chem. **77** (1912) 269

K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, Berlin 1920, Ber. d. d. chem. Ges. **53** (1920), Naturw. **8** (1920) 235, 236

H. Freundlich (Adsorption in ihrer biologischen Bedeutung), Chem. Weekblad **10** (1913) 279, 374

— Über die Adsorption in Lösungen, Leipzig 1906 29

— Kapillarchemie und Physiologie (Adsorptionserscheinungen an Oberflächen), Dresden 1907, Koll. Zschr. **1** (1906/7), **18** (1916) 28, 102, 103

H. Freundlich und A. Poser (Einlagerung v. Exkreten in d. Zellwand), Koll. chem. Beih. **6** (1914) 95

K. Fromherz, Über die Furol u. Methylfurol liefernden Bestandteile der Lignozellulose. Dissertation Straßburg 1906 107

Galeotti, Ruppel (Nukleoproteide), Zschr. f. physiol. Chem. **25**, **26** (1899) . 147

Gassner (Lichtkeimung), Ber. d. d. bot. Ges. **28** (1910), **29** (1911), Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. **29** (1911) . 76

Gaidukow (chromat. Adaptation), Ber. d. d. bot. Ges. **21** (1903), **22** (1904), **24** (1906) 247

J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892 . . . . 5, 12, 32

J. Gicklhorn (Fluoreszenz des Chlorophylls), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **123** (1914) 377

E. Gilson (Chitin bei Pilzen), La Cellule **6** (1890) 121

P. Girard (Triebkräfte der Elektroosmose), Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **146** (1908), **148** (1909), **150**, **151** (1910), **159** (1914), **167** (1918), **168** (1919), Journ. de Chim. phys. **17** (1919) 12, 102, 126

Godlewski (Eiweißbildung im Licht), Bull. Akad. science Cracovie 1903/04 . 86

— und Polseniusz (anaërobe Atmung), Bullet. intern. de l'Acad. des sciences de Cracovie 1901, 1904, 1911 . 281

A. Goldmann (photoelektrische Ströme), Wiedem. Ann. d. Phys. (IV), **27** (1908) 364, 377

F. Goppelsroeder, Kapillaranalyse, Basel 1906 31

Goy, Neuere Forschungen über Chlorophyll, Prometheus **24** (1913) . . . 224

V. Grafe (Anthocyan), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **115** (1906), **118** (1909), **120** (1911) 229

— (Kohlehydrate), Gummisubstanzen, Hemizellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminsubstanzen in Abderhaldens Biochem. Handlexikon II, Berlin 1911 . . . 93, 113, 369

V. Grafe (Formaldehydbindung im Licht), Bioch. Zschr. 32 (1911) . . . 78
— Methodik der Permeabilitätsbestimmung bei Pflanzenzellen, Abderhaldens Biolog. Arbeitsmethoden, Berlin-Wien 1920 209
— (Gesetz des Minimums), Ernährungsphysiologisches Praktikum der höheren Pflanzen, Berlin 1914 . . . 71
— (Photochemie), Einführung in die Biochemie, Wien 1913 . . . 51, 73
— (Atmung und tote Oxydation), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 114 (1905) 68, 280
— (Holzsubstanz und Anthocyan), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 113 (1904), 121 (1912) 107
— u. K. Linsbauer (Stoffwanderung bei Pfropfung), Ber. d. d. bot. Ges. 24 (1906) 177
— und V. Vouk (Inulinvergärung), Zschr. f. Gärungsphys. 3 (1913) . . 268
— — (Inulinbildung), Bioch. Zschr. 43, 47 (1912), 56 (1913) . . . 370
— u. K. Linsbauer (Stoffwechseländerung bei Reizung), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 118 (1909), 119 (1910) 314
— u. O. Richter (Stoffwechseländerung bei Reizung), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 120 (1911) 315
J. Grüß (Kapillarisation und Enzyme), Ber. d. d. bot. Ges. 26a (1908), 27 (1909), Abderhaldens bioch. Arb. meth. VI 31
— (Gummi), Jahrb. f. wiss. Bot. 47 (1910), 120
A. Guilleremond (Chondriosomen), Compt. rend. de la Soc. de Biol. 82 (1919), 83 (1920), Annal. de Sc. nat. (10) 15 (1919) 125
A. Gutbier und J. Hübl (Kolloide des Blutungssaftes), Kolloidchem. Beih. 19 (1916) 113
H. v. Guttenberg (Über das Zusammenwirken von Geotropismus und Heliotropismus in parallelotropen Pflanzenteilen), Jahrb. f. wiss. Bot. 45 (1907), 47 (1910) 305
H. v. Guttenberg (Lichtperzeption), Ber. d. d. bot. Ges. 39 (1921) . . 324, 347
— (Sinusgesetz), Ber. d. d. bot. Ges. 39 (1921) 324, 347, 360
— (Lichtrichtung), Ber. d. d. bot. Ges. 37 (1919) 320, 360
A. R. Haas (Anthocyan), Journ. of biol. Chem. 27 (1916) 240
G. Haberlandt (Zellteilungshormone), Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 8 (1921), ferner 1913, 1914 . 157, 316
— (Statolithentheorie des Geotropismus), Ber. d. d. bot. Ges. 18 (1900), 20 (1902), Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. 38 (1903), 42 (1905) . . . 350
M. Hahn (alkoholfreie Gärung), Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1907 266
T. Hamburger (elektr. Erscheinungen b. Diffusion), Zschr. f. physik. Chem. 1918 102
T. F. Hanausek (Phytomelane), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 1911 . 113
Handwörterbuch d. Naturw.; Jena 1912, VII. „Photographie" (Goldberg), „Photochemie" (Weigert) . . 335
A. Hansen (Oxydationspigmente), Mitt. a. d. zool. Stat. Neapel 11 (1895) 288
B. Hansteen Cranner (Bodensalze), Jahrb. f. wiss. Bot. 47 (1910) . . 7, 102
— (Zellwand), Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1914), Ber. d. d. bot. Ges. 37 (1919) 7, 27, 117
Harden und Young (Phosphate bei der Alkoholgärung), Proceed. of the physiol. soc. 1904, Proc. Roy. Soc. B 80 (1908), 82 (1910), Centralbl. f. Bakt. II 26 (1910) 155, 269
J. Harding (Phosphate bei der Gärung), Proc. of the Roy. Soc. B 85 (1912) 155
R. A. Harper (Struktur des Protoplasmas), Amer. Journ. of Bot. 6 (1919) 122, 124
Hassack, Unters. aus d. bot. Inst. Tübingen III (1887) 365
Hauberrisser u. Schönfeld (Zustandsänderungen bei Kolloiden), Arch. f. exp. Path. u. Ther. 71 (1913) . . . 21

W. Hausmann (Photodynamische Chlorophyllwirkung), Abderhaldens Fortschr. d. naturw. Forschg. 6 (1912), Ber. d. d. bot. Ges. 26a (1908), Bioch. Zschr. 12 (1908), 16 (1909), Jahrb. f. wiss. Bot. 46 (1909), u. v. Portheim, Bioch. Zschr. 21 (1909) . 83, 376

K. Hecht (Plasmolyse), Beitr. z. Biologie d. Pflanzen 11 (1912) . . . 206

Heilbronn (heliotr. Reizung durch Lichtrichtung oder Lichtabfall verursacht), Ber. d. d. bot. Ges. 35 (1917) . . 320

— (Plasmaviskosität), Jahrb. f. wiss. Bot. 54 (1914), Ber. d. d. bot. Ges. 30 (1912) 123, 312

L. J. Henderson (Puffermischungen), Erg. d. Physiol. 8 (1909) 55

J. Hering (Reizbegriff), Zur Lehre von den Beziehungen zwischen Leib und Seele, I. Mitt. Über Fechners physiologisches Gesetz, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 72 (1875) . . 296

E. Hertel, Zschr. f. allgem. Physiol. 4 (1904), 5 (1905) 374

E. Herzfeld u. R. Klinger (Rolle des Wassers an kolloiden Oberflächen), Bioch. Zschr. 88 (1918) . . . 26

K. Heß u. W. Wittelsbach (Konstitution der Zellulose), Zschr. f. Elektrochem. 1920 94

R. Höber, Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe, Leipzig 1911 190, 320, 329, 330

K. Höfler (Plasmolyse), Ber. d. d. bot. Ges. 35 (1917), 36 (1918), 37 (1919), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 95 (1918) 124, 209

J. H. van't Hoff (Reaktionsgeschwindigkeit), Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie, Heft I, Braunschweig 1898 63

F. Hofmeister, Die chemische Organisation der Zelle, Braunschweig 1901 54, 143

— (Quellbarkeit der Proteine), Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 24 (1888), 25 (1889), 27 (1890), 28 (1891) 21–25, 143

L. Huie (Zellkernveränderungen nach Reizung), Quarterly Journ. of microscop. science 39 (1892) . . . 132, 214

Hungerbühler (Zelluloseaufbau), Landw. Vers.-Stat. 32 (1885) 93

Inghilleri (photochemische Wirkungen), Zschr. f. phys. Chem. 71/73 (1911) 73

L. Iwanoff (Phosphorsäureester bei der Alkoholgärung), Zschr. f. physiol. Chem. 50 (1906), Centralbl. f. Bakt. II 24 (1909) 270

D. Iwanowski (Chlorophyll), Ber. d. d. bot. Ges. 32 (1914) 389

M. Jacoby (Formaldehydbindung im Dunkeln), Bioch. Zschr. 101, 104 (1920) 22, 78

— (künstliche Zymogene), Bioch. Zschr. 104 (1920) 22

J. M. Janse (Stärke als Energiespeicher), Jahrb. f. wiss Bot. 58 (1918) . 59

E. Janson (Aggregation), Beih. z. bot. Centralbl. 27 (1920) 132

M. A. Jegorof (Phytin), Bioch. Zschr. 42 (1912) 141

H. S. Jennings, Das Verhalten der niederen Organismen, Leipzig u. Berlin 1914 355

A. Jesionek, Lichtbiologie, Braunschweig 1910 373

J. Jörgensen u. F. Kidd (Unfähigkeit des Chlorophyllfarbstoffes zur Assimilation), Proc. Roy. Soc. London, Ser. B 89 (1916) 80

H. C. Jones (Hydratationen), Amer. chem. Journ. 23 (1900), 32 (1904) . 13

L. Jost (Chlorophyll und Plasma), Jahrb. f. wiss. Bot. 27 (1895) 70

— Pflanzenphysiologie, Jena 1913 . 30

— (Reaktionsgeschwindigkeit), Biol. Centralbl. 26 (1906) . . . 68, 383

— u. R. Stoppel (Geotropismus), Zschr. f. Bot. 4 (1912) 358

H. Kahho (Plasma u. Neutralsalzwirkung), Bioch. Zschr. 117, 120 (1921) . 340

Kahlenberg und True (Giftwirkung der Säuren), Botan. Gaz. 22 (1891) 50

A. Kailan (chemische Wirksamkeit des ultravioletten Lichtes), Vierteljahrsschr.

z. Förderg. d. physik. u. chem. Unterr. Wien XVI (1911) 372

A. Kanitz (Geltung des zweiten Hauptsatzes), Centr. f Phys. **20**, **21** (1907), Handb. d. Bioch. v. Oppenheimer 60

— (RGT.-Regel), Zschr. f. Elektrochem. **42** (1905), **44** (1907) . 5, 66, 385

H. Kaserer (Bac. oligocarbophilus), Centralbl. f. Bakt. II, **16** (1906) . 263

J. H. Kastle u. A. S. Loevenhart (Lipasesynthesen), Amer. chem. journ. **24** (1900), Amer. journ. phys. **6** (1902), **15** (1905), Journ. of biol. Chem. **2** (1907) 153

J. R. Katz (Gleichgewichte der Kolloide), Kolloidchem. Beih. **9** (1917/18) 120

Fr. Keeble, Armstrong, Jones (Anthocyan), Proceed. Roy. Soc. London Ser. B **85** (1912), **86** (1913) . . . 237

— u. E. F. Armstrong (Peroxydasen u. Anthocyan), Journ. of Gen. **2** (1912) 166

Keil (Energiegewinn aus anorganischen Verbindungen durch Bakterien), Beitr. z. Biol. **11** (1912) 262

K. Kerstan (Bedeutung des Wassers für die Krümmung), Beitr. z. Biol. d. Pfl. **9** (1909) 339

Kienitz-Gerloff (Plasmodesmen), Naturwissenschaftl. Wochenschr. N. F. **7** (1908) 313

Kinzel, Frost und Licht als beeinflussende Kräfte bei der Samenkeimung, Stuttgart 1913 76

B. Kisch (Plasmapermeabilität), Bioch. Zschr. **40** (1912) 199

— (Narkose), Zschr. f. Biologie **60** (1913) 251

J. Klason (Verholzung), Schrift. d. Ver. d. Zellstoff- u. Papierchemie 1911 94

— (Lignin), Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung d. Fichtenholzes, Berlin 1911, Ark. f. Kemi **3** (1908), Ber. d. d. chem. Ges. **53** (1919) 108

G. Klebs (Probleme der Entwicklung), Biolog. Centralbl. **24** (1904), Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1913 307

— (Zonenbildung), Über das Verhältnis der Außenwelt zur Entwicklung der Pflanzen, Heidelberg 1913 43

— (Reversible Verdichtung des Plasmas), Unters. bot. Inst. Tübingen **1** (1883) 123

G. Klein (Anthochlor), Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **129** (1920) . . 231

T. Klimowicz (Weber-Fechnersches Gesetz), Bull. de l'Ac. d. Sc. de Cracovie 1913 297

H. Kniep (Wasserverschiebungen), Zschr. f. Bot. **7** (1915) 298

W. Koch (Lezithin), Zschr. f. physiol. Chem. **37** (1903), Chem. Centralbl. I 1907 140

P. R. Kögel (Formaldehyd bei der Assimilation), Bioch. Zschr. **95**, **97** (1919) 78, 380

F. Köhler (rhythmische Vorgänge), Bioch. Zschr. **108** (1920), Koll. Zschr. **19** (1916) 43, 46, 276

— (Enzymwirkung bei der alkoh. Gärung), Bioch. Zschr. **110**, **111** (1920) . 276

F. G. Kohl, Die Mechanik der Reizkrümmungen, Marburg 1894 . 344

N. K. Koltzoff (Kolloidchemie des Plasmas), Anat. Anz. **41** (1912) . 136

A. Kossel (Chemie des Zellkernes), Zschr. f. phys. Chem. **5** (1879), **7** (1882/83), **10** (1886) 147

S. Kostytschew (Alkoholgärung), Zschr. f. physiol. Chem. **79** (1912), Ber. d. d. bot. Ges. **25** (1907), Centralbl. f. Bakt. II, **13** (1904) 269

— (Besondere Art der Pflanzenatmung), Zschr. f. physiol. Chem. **65** (1910), Bioch. Zschr. **15** (1908), **23** (1909) 283, 292

— (Zuckeroxydation bei d. Atmung), Zschr. f. physiol. Chem. **67** (1910), Bioch. Zschr. **15** (1908), **23** (1909), Jahrb. f. wiss. Bot. **40** (1904), **59** (1911) 155, 281, 283

S. Kostytschew und A. Scheloumow (Gärungsprodukte, Phosphate und Atmung), Jahrb. f. wiss. Bot. **50** (1911) 269, 271, 292

H. Kotte (Turgor und Membramquellung bei Meeresalgen), Wissensch. Meeresunters., N. F. **17**, 2 (1914) . . 115

Kowarski (Artspezifität), Deutsche Mediz. Wochenschr. **27** (1901) . . . 180

G. Kraus, Stoffwechsel der Crassulaceen (1886) 261

— (Stoffwechseländerung bei Reizung), Abh. d. naturf. Ges. zu Halle **15** (1880) . 255

R. Kremann (Periodische Erscheinungen in der Chemie), Naturwissenschaften **1** (1913) 43

N. Kreusler (RGT.-Regel), Landw. Jahrb. 14—19 (1885—90) 66

E. Küster (Protoplastenverschmelzung), Ber. d. d. bot. Ges. **27** (1909) . 46

— (Veränderung der Plasmaoberfläche bei Plasmolyse), Zschr. f. Bot. **2** (1910), Ber. d. d. bot. Ges. **36** (1918) . . . 123

— Über chemische Beeinflussung der Organismen durcheinander, Leipzig 1909. Vortr. u. Aufs. über Entwicklungsmechanik, Leipzig 1909 . 173, 177

— (Aufnahme von Farbstoffen), Jahrb. f. wiss. Bot. **50** (1911) 192

— (Zonenbildung), Sitz.-Ber. d. Niederrh. Ges. f. Nat.- u. Heilkunde, Bonn 1913. Über Zonenbildung in kolloidalen Medien, Jena 1913 43

— (Natur des Chloroplastenstromas), Ber. d. d. bot. Ges. **29** (1911) . 81, 216

H. Kylin (Farbstoffe und Zellwandkohlehydrate der Meeresalgen), Zschr. für physiol. Chem. **69** (1910), **76**, **82** (1912), **74** (1911), **83** (1913), **94** (1915), Svensk Bot. Tidskrift **6** (1912) . 105, 246

— (Enzymregulation), Jahrb. f. wiss. Bot. **53** (1914) 194

G. Lakon (Rhythmus der Vegetation), Biol. Centralbl. **35** (1915) 257

Langstein (Bildung von Kohlehydraten durch Desamidierung), Ergebn. der Physiol. **1** (1902) 93

Laurent (Immunisierung von Pflanzen), Annal. de l'Inst. Pasteur **13** . 172

Mac Lean (Phosphatide), Zschr. f. physiol. Chem. **59** (1909) 140

A. J. Lebedeff (Phosphorsäureester bei der Gärung), Compt. rend. **152** (1911), Ber. d. d. chem. Ges. **45** (1912), Bioch. Zschr. **36** (1911), **39** (1912) . 155, 269

— (Assimilation von C durch Bakterien), Ber. d. d. bot. Ges. **27** (1909) 263, 363

E. Leblond (Zustandsveränderungen der Plasmakolloide), Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82** (1919) 135

E. Lehmann u. A. Ottenwälder (Lichtkeimung), Zschr. f. Bot. **5** (1913) . 78

E. Lehmann (Katalytische Lichtwirkung), Bioch. Zschr. **50** (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **36** (1918) 73, 76

Lemström (Elektrokultur), Elektrokultur Berlin 1902 90

E. Lenk (Chemische Wechselwirkung bei der Diffusion), Bioch Zschr. **73** (1916) 7, 136

W. W. Lepeschkin (Kolloidchemie des Plasmas), Kolloidzeitschr. **13** (1913) 127, 136

— (Protoplasma), Ber. d. d. bot. Ges. **29** (1911), **30** (1912) 121

— (Druckwirkung im Plasma), Ber. d. d. bot. Ges. **28** (1910) 345

E. J. Lesser (Fäulnis), Ergebn. d. Physiol. **8** (1909) 279

P. A. Levene u. W. Jacobs (Nukleinsäuren), Ber. d. d. Chem. Ges. **42** (1909), **43** (1910) 147

G. Levi (Unhomogenität des Plasmas), Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 25, I (1916), 27, II (1918) . . . 123

E. Liebaldt (Chloroplast), Bot. Zschr. **5** (1913) 81, 216

R. E. Liesegang, Beiträge z. einer Kolloidchemie des Lebens, Dresden 1909. Chemische Reaktionen in Gallerten, Leipzig 1898, Zschr. f. allgem. Physiol. **11** (1916) 43

— Über die Schichtungen bei Diffusionen, Düsseldorf 1907 . . . . 45, 55

R. Lieske (Schwefelbakterien), Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912) 262
— (Eisenbakterien), Jahrb. f. wiss. Bot. **49** (1911) 171
R. S. Lillie (Reizleitung), Journ. of Physic. Chem. **24** (1920) 313
K. Linsbauer (Statolithen), Naturwiss. Wochenschr. **4** (1905) . . . 349
— Wachstum und Geotropismus der Aroideen-Luftwurzeln, Flora **97** (1907) 344
— (Plasmastruktur und Destruktion), Flora **97** (1907) 344
— u. V. Grafe (Pfropfung), Ber. d. d. bot. Ges. **24** (1906) 177
— — (Stoffwechseländerungen b. Reizung), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **118** (1909), **119** (1910) 314
E. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 3. Aufl., 1904, Braunschweig . 112
J. Liro, Über die photochemische Chlorophyllbildung, Annal. Acad. fennicae Ser. A, Tom. **1** (1908). Über die photochemische Chlorophyllbildung bei den Phanerogamen Helsingfors 1908 243
Livingstone (Reizplasmolyse), The role of diffusion and osm. pressure in plants 1903 69
Lobry de Bruyn u. Wolff (Oberflächenentwicklung bei Stärke), Rec. Trav. chim. Pays. Bas. **23** (1904) . . 16
J. Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906 34, 36, 356
— u. R. Beutner (Lipoide und bioelektr. Potentialdifferenzen), Bioch. Zschr. **41**, **44** (1912), **51** (1913) . . . 374
— Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges, Leipzig 1908 361
— (Antagonistische Salzwirkung bei Proteinen), Journ. of biol. Chem. **33** (1918) 36
W. Loeb (Assimilation), Zschr. f. Elektrochem. **11** (1905), **12** (1906), Bioch. Zschr. **31** (1911), Ber. d. d. chem. Ges. **37** (1904) 373
O. Loew, Die chemische Energie der lebenden Zellen, München 1899, Bioch. Zschr. **71** (1915) 122
— (Stickstoffassimilation), Ber. d. d. chem. Ges. **50** (1917) 86
E. Löwi, Mathematische Methoden in den biologischen Wissenschaften, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmeth., Berlin-Wien 1915 . . 325
Long u. Gephart (Lezithin), Journ. of chem. amer. soc. **30** (1908) . . 140
A. J. Lotka (Rhythmische Vorgänge), Proc. Nat. Acad. of Science, Washington **6** (1920) 43
A. Lumière (Reizstoffe und Wachstum), Annal. de l'Inst. Pasteur **35** (1921) . 303
H. Lundegårdh (Autotropismus), Botan. Notiser 1918 340
— (Lichtrichtung oder Lichtabfall), Ber. d. d. bot. Ges. **39** (1921) . . 322
— (Gleichgewichte), Jahrb. f. wiss. Bot. **53** (1914) 368
Luther u. Schilow (Gekuppelte Reaktionen), Zschr. f. physikal. Chem. **46** (1903) 331
— u. Plotnikow, Zschr. f. physikal. Chem. **61** (1908) 331
A. B. Macallum (Kalinachweis), Journ. of Physiol. **32** (1905), Ergeb. d. Physiol. **7** (1908) 326
W. Magnus (Zellenförmige Selbstdifferenzierung), Ber. d. d. bot. Ges. **31** (1913) . 2
— (Hormone), Ber. d. d. bot. Ges. Generalvers. Heft **38** (1920) 317
W. Magnus u. H. Friedenthal (Präzipitine), Ber. d. d. bot. Ges. **25** (1907), **26** a (1908) 180
— u. B. Schindler (Ernährung u. Farbenwechsel bei Oscillarien), Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912), Zschr. f. Bot. **5** (1913) 247
E. Mameli u. G. Pollacci (Stickstoffassimilation), Atti Ist. bot. di Pavia **14** (1911), Atti R. Ac. d. L. Roma (5) 24, I (1915) 87
Manchot u. Wilhelms (Sekundäre Peroxyde), Ber. d. d. chem. Ges. **34** (1901) 282

E. Marchal (Immunisierung von Pflanzen), Compt. rend. 1902 172
L. Marchlewski u. Mitarbeiter (Chlorophyll), Bioch. Zschr. **3** (1906), **3**, **7** (1907), **10** (1908), **16**, **21** (1909), **24**, **27**, **28** (1910), Ber. d. d. bot. Ges. **25** (1907). Die Chemie der Chlorophylle, Braunschweig 1909 . 217, 219
S. O. Mast, The behavior of the lower organisms, New-York 1904, Biol. Centralblatt **34** (1914). Light and the behavior of organisms, New-York 1911 . 355
Matthaei (CO_2-assimil.), Phil. Transact. of the r. Soc. of London **197** (1904) 68, 385
A. Maximow (Das Erfrieren der Pflanzenzellen im Zusammenhang mit den Lipoiden der Plasmahaut und dem eutektischen Punkt der Zellsaftlösungen), Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912) . . 213
P. Mazé (Druck- und Reizkrümmung), Ann. de l'Inst. Past. **30** (1916) . . 344
— (Hydroxylamin als Assimilationsprodukt), Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. **172**, **173** (1920) 382
W. Mecklenburg, Die experiment. Grundlegung der Atomistik, Jena 1910 . 40
J. Meisenheimer, Gambarjan, Semper (Enzymreindarstellung), Bioch. Zschr. **54** (1913) 152
E. B. Meigs (Chemische Wechselwirkung bei der Diffusion), Amer. Journ. of Physiol. **38** (1915). . . . 7, 136
M. V. Metcalf (Membranen an Oberflächen), Zschr. f. physik. Chem. **52** (1905) . 209
Metschnikoff, Immunität bei Pflanzenkrankheiten, Jena 1902 . . . 172
R. Metzner (Fluoreszenz des Chlorophylls), Bioch. Zschr. **101** (1919), **113** (1921) 377
A. Meyer (Allinante etc.), Ber. d. d. bot. Ges. **35** (1917) 126, 214
— (Assimilationssekret), Ber. d. d. bot. Ges. **35** (1917), **36** (1918) . . 391
— (Plasmodesmen), Ber. d. d. bot. Ges. **15** (1897) 313
H. Meyer (Narkose), Arch. f. exp. Path. **42**, **46** (1899—1901) . . . 186
K. Meyer (Diffusion in Gallerten), Hofm. Beitr. **7** (1906) 7
L. Michaelis, Dynamik der Oberflächen, Dresden 1909 48
— (Enzymwirkung), Bioch. Zschr. **10**, **12** (1908), **16**, **17**, **19** (1909) . . 165
— u. P. Rona (Apolare Adsorption), Bioch. Zschr. **102** (1920) 31
H. Miehe (Geotropismus), Jahrb. f. wiss. Bot. **37** (1902) 346, 358
K. Mikosch (Gummi), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **115** (1906) . . 120
M. Möbius (Reizbegriff), Biol. Centralbl. **12** (1895) 297
— (Einlagerung von Farbstoffen in die Zellwand), Ber. d. d. bot. Ges. **38** (1920) 94
W. v. Moellendorff (Wabenstruktur im Plasma), Koll. Zschr. **23** (1918) . 2, 136
W. Moeller (Schichtenbildung), Koll. Zschr. **22**, **23** (1917, 1918) 46
Mokrzecki (Immunisierung von Pflanzen), Zschr. f. Pflanzenkrankh. 1903 . 172
M. Moldenhauer-Brooks (Ionenantagonismus bei der Atmung), The Journ. of gen. Physiol. **11** (1919) . . 289
H. Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen, Jena 1897, Flora 1897 23
— Milchsaft und Schleimsaft bei Pflanzen, Jena 1901, Ber. d. d. bot. Ges. **21** (1901) 289
— (Silberreduzierende Substanz des Chloroplastes), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **127** (1918) 391
— (Lebensreaktion), Ber. d. d. bot. Ges. **39** (1921) 391
— (Zersetzung anorganischer Verbindungen durch Bakterien), Centralbl. f. Bakt. II **33** (1912) 262
— (Phykocyan, Phykoerythrin), Bot. Ztg. 1894, Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **115** (1906) 246
— (Braunwerden des Chlorophylls), Bot. Ztg. **63** (1905) 220
— (Atmungschromogene), Ber. d. d. bot. Ges. **19** (1901) 289

H. Molisch (Anthocyan), Bot. Ztg. 47 (1888), 55 (1897), 63 (1905), Ber. d. d. bot. Ges. 39 (1921) 229, 240, 241, 242
— (Brownsche Bewegung), Sitzber. der Wiener Akad. d. Wiss. 116 (1907) . 40
— (Pflanzenaschen und Artverwandtschaft), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 129 95
— (Xanthophylle), Ber. d. d. bot. Ges. 14 (1896) 218
— (Kammerung im Plasma), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 126 (1917) . 125
— Mikrochemie, Jena 1913 . . 30, 94
— (Zellwandeinlagerungen), Die Eisenbakterien, Jena 1910 94
— (Albicatio), Ber. d. d. bot. Ges. 19 (1901) 179
— (Phenolphthaleinrötung durch assimilierende Pflanzen und Membraneinlagerungen), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 118 (1909), 119 (1910) . 28, 94
— (Kohlensäureassimilation), Vortr. auf dem Botanikerkongr. Wien 1905, Jena 1906, Bot. Ztg. 1904 . . . 374
M. Molliard (Stickstoffassimilation), Compt. rend. de l'Acad. d. Ac. 163 (1916) . 87
— (Anthocyan), Compt. rend. de la Soc. de biol. 82 (1919) 238
Monnier u. Déléano (Rückwanderung aus der Pflanze in den Boden), Mitt. d. bot. Inst. d. Univ. Genf 7, 8 (1907, 1908) 57
N. Monteverde und W. Lubimenko (Protochlorophyll), Biol. Centralbl. 31 (1911) 244
Moruzzi (Lezithin), Zschr. f. physiol. Chem. 55 (1908) 140
B. Moore, E. Whitley, T. A. Webster (Assimilation aus Bikarbonaten), Proc. Roy. Soc. London 91 (B), 92 (B) (1920) 364
M. Munk (Hexenringe), Centralbl. f. Bakt. II, 32 (1912) 45
Naegeli (Oligodynamische Wirkung), Denkschrift d. schweiz. naturforsch. Ges. 33 (1893) 30, 35
A. Nathansohn (Mosaiktheorie), Jahrb. f. wiss. Bot. 39 (1904) . . . 34
— (Membranfunktion bei der Oxydation), Koll. chem. Beih. 11 (1919) . 103, 286
— Der Stoffwechsel der Pflanzen 1910 363
— (Schwefelbakterien), Mitteil. d. Station Neapel 15 (1902) 262
Nathansohn und Pringsheim (Über Summation intermittierender Lichtreize). Jahrb. f. wiss. Bot. 45 (1908) . 306
B. Němec (Über die Wahrnehmung des Schwerkraftreizes bei den Pflanzen), Pringsh. Jahrb. 36 (1901), Ber. d. d. bot. Ges. 18 (1900) 350
C. Neuberg (Phytin), Bioch. Zschr. 5 (1907), 9 (1908) 141
— (Alkoholische Gärung), Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle, Jena 1913
— u. Mitarbeiter, Bioch. Zschr., zahlreiche Abhandlungen wie 36 (1911), 51 (1912), 61, 67 (1914), ferner Chem. Ztg. 2 (1920) 164, 265, 273
— u. J. Hirsch (Karboligase), Naturw. 9, 334 (1921) 276, 277
— und C. Fromherz (Vergärung von Phenylglycin), Zschr. f. physiol. Chem. 70 (1911) 268
— u. E. Reinfurth (Abfangen d. Zwischenprodukte bei der alkoholischen Gärung), Bioch. Zschr. 106 (1920) . . 274
— u. J. Hirsch (Disproportionierung des Aldehyds bei der Gärung), Bioch. Zschr. 100, 105 (1919) 275
— u. M. Sandberg (Beschleunigung der Gärung), Bioch. Zschr. 109 (1920) 276
— u. Mitarbeiter (Photochem. Wirkungen), Ergebn. d. wissensch. Medizin 1911, Bioch. Zschr. 13 (1908), 17 (1909), 27, 29 (1910), 39 (1912). Beziehungen des Lebens zum Licht, Berlin 1913 . 73
S. M. Neuschlosz (Beziehung der Ionen zu den Lipoiden des Plasmas), Arch. f. Physiol. 181 (1920) . . . 35, 201
S. M. Neuschlosz (Enzyme und Oberfläche), Bioch. Zschr. 42, 45 (1912) 31

Nierenstein u. Wheldale (Anthocyan), Ber. d. d. chem. Ges. 34 (1911) . 240

Nikitinsky (Beeinflussung der Organismen durch einander), Jahrb. f. wiss. Bot. 30 (1904) 177

Niklewski (Assimilation von C durch Bakterien), Jahrb. f. wiss. Bot. 48 (1910) 263

K. Noack (Oxydasen), Zschr. f. Bot. 12 (1920) 166, 377

— (Anthocyan), Zschr. f. Bot. 10 (1918) 228

J. Noll (Geotropismus), Über heterogene Induktion, Leipzig 1892, Jahrb. f. wiss. Bot. 34 (1900) 348

F. F. Nord (Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen durch Hefe), Bioch. Zschr. 103 (1920) 268

J. Northrop u. J. Nelson (Chemie der Stärke), Journ. of Amer. Chem. Soc. 38 (1916) 269

H. Nothmann-Zuckerkandl (Narkotika und Plasmaströmung), Bioch. Zschr. 45 (1912), 51 (1913) 199

Torsten Nybergh (Physiologische Artspezifität), Ber. d. d. bot. Ges. 30 (1912) 306

B. Oddo u. G. Pollacci (Bildung des Chlorophylls aus assimilierbaren Pyrrolderivaten und Magnesium), Gazz. chim. ital. 45, II (1915), 50, I (1920) . 219

Sven Odén (Wurzelausscheidungen), Ber. d. d. bot. Ges. 34 (1916), Studien f. phys.-chem. Biol. 3 (1917) . 28, 98

Ohno, Über das Abklingen von geotropischen und heliotropischen Reizvorgängen, Jahrb. f. wiss. Bot. 45 (1908) . 334

Omelianski (Abbau einfacher organischer Verbindungen durch Bakterien), Centralblatt f. Bakt. II, 8 (1902), 11 (1904) 262

C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie 60

T. B. Osborne (Invertase), Zschr. f. physiol. Chem. 28 (1899) . . 152

— (Proteine), The vegetable proteins, London 1909 und Ergebn. d. Physiol. 10 (1910) 12, 17

T. B. Osborne u. Harris, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 22 (1900), 25 (1903), Zschr. f. physiol. Chem. 36 (1902) 148

T. B. Osborne (Globuline), Amer. chem. Journ. 14 (1892), Zschr. f. physiol. Chem. 33 (1901), auch Abderhaldens Biochem. Arbeitsmethoden, Berlin-Wien 1910, II 144

— u. Harris (Nukleoproteide), Zschr. f. physiol. Chem. 36 (1902), 37 (1903) 147

W. J. V. Osterhout (Narkose und Permeabilität), Science, N. S., 37 (1913), 45 (1917), Journ. of Gen. Physiol. 3 (1920). (Eiweißkoagulation durch ultraviolettes Licht) ebendas. . . . 118

— (Permeabilität und Salze), Plant World 16 (1913), Science, N. S., 34 (1911), 36 (1912), 37 (1913) . . . 204

— (Plasmolyse durch destilliertes Wasser), Bot. Gaz. 55 (1913) 210

— (Mineralstoffe u. Plasmapermeabilität), Journ. Biol. Chem. 36 (1918) . 117

W. Ostwald (Elektrizität an semipermeablen Membranen), Zschr. f. physik. Chem. 6 (1890) 39

Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909 8

— (Gallerten), Koll.-Zschr. 6 (1910) . 22

— (Quellung der Gelatine in Lösungen von Salzen und Säuren), Pflüg. Archiv 108 (1905) 21

— (Emulsoide), Koll. Zschr. 1 (1907) 18, 39

— (Physikalische Beschleunigung der Gärung), Bioch. Zschr. 100, 105 (1920) 276

E. Overton (Anthocyan), Jahrb. f. wiss. Bot. 33 (1899) 231

— (Lipoidtheorie), Studien über die Narkose, zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie, Jena 1901 14, 188

A. Paál (Phototr. Reizleitung), Jahrb. f. Bot. 58 (1918), Ber. d. d. bot. Ges. 32 (1914) 315

W. Palladin (Gärungsstimulation durch Selen), Fortschr. der naturwiss. Forschung 1 (1910) 71
— (Karbonase) Bioch. Zschr. 62 (1914) 266
— (Entstehung der Zellulose), Ber. d. d. bot. Ges. 7 (1889) 93
— (Atmung), Ber. d. d. bot. Ges. 20 (1902), Bioch. Zschr. 18 (1909), 26 (1910), 49 (1913), 60 (1914), Zschr. f. physiol. Chem. 47, 48 (1906), 55, 56 (1908), Ber. d. d. bot. Ges. 25 (1907), 27 (1909), 29 (1911), 26a (1908), 30 (1912), Zschr. f. Gärungsphysiologie 1 (1912), 2 (1913), Pflanzenphysiologie, Berlin 1911
13, 141, 155, 267, 283, 288, 369
— und N. Iwanoff (Eiweißabbau und Atmung), Bioch. Zschr. 39, 42, 44 (1912) 293
Pantanelli (Krankheitsurs. bei Pflanzen), Malpighia 15—19 (1902—1905) . 179
— (Reaktionsgeschwindigkeit), Jahrb. f. wiss. Bot. 39 (1904), 56 (1915)
69, 124
J. Parnas (Cannizzaros Reaktion in Gewebesäften), Bioch. Zschr. 28 (1910) . 4
Paul u. Krönig (Desinfektion und Dissoziation), Zschr. f. physikal. Chem. 21 (1896), Zschr. f. Hygiene 25 (1897) . 50
W. Pauli (Aufnahme von Verbindungen durch chemische Reaktionen in der Plasmahaut), Sitzber. d. Wiener Akad. 113 (1904) 202
— Beziehungen d. Kolloidchemie z. Physiologie, Leipzig 1906 35
— (Zustandsänderungen d. Kolloide), Beitr. z. chem. Physiol. 3 (1903), 5 (1904), 7 (1906), 11 (1908), Bioch. Zschr. 17, 18 (1909), 24, 25 (1910), Ergebn. d. Physiol. 1 (1902), 3 (1904), 6 (1907) . 25
— (Eiweißfällung), Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6 (1905), Kolloidzschr. 12 (1913) 125
— (Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide), I—XII, seit 1897 z. T. in Pflügers Archiv, z. T. in Hofm. Beiträge, z. T. in Biochem. Zschr. 21
W. Pauli u. H. Handovsky (Eiweiß), Hofm. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11, Bioch. Zschr. 18, 24, Koll. Zschr. 4, 5 (1910), Ergebn. d. Physiol. seit 1908, Naturw. 8 (1920) . . . 143, 201
— (Eiweiß), Ergebn. d. Physiol. 1 (1902), 3 (1904), 6 (1907)
12, 17, 74, 92
— u. Rona (Fällung von Gelatine), Hofm. Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 2 (1902)
203
K. Peche (Anthocyan), Ber. d. d. bot. Ges. 31 (1913) 234
C. A. Pekelharing (Pepsin), Zschr. f. physiol. Chem. 22 (1896), 35 (1902),
152
G. A. Perkin u. Mitarbeiter (Xanthone, Flavone), Journ. Chem. Soc. Trans. 67 bis 85 (1895—1904) 230
J. Perrin, Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, Dresden 1910 40
— (Die Oberfläche als Sitz elektrischer Kräfte, Journ. de Chim. phys. 2 (1904)
40 ff.
Petit (Nukleoproteide), Compt. rend. 111 (1893) 147
W. Pfeffer (Reizbegriff), Die Reizbarkeit der Pflanzen, Verh. d. Naturf. u. Ärzte 1893 296
— Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877 8
S. U. Pickering (Schäume), Koll.-Zschr. 7 (1910) 48, 128
A. Pictet (Reaktionsfähige Gruppen des Proteins), Arch. Sc. phys. et nat. Génève (4) 40 (1915) . . . 122
G. Pighini, La energia nervosa e la chimico-physica del protoplasma Roma 1914 122
G. Pollacci, Nuove Ricerche sull' Assimilatione del Carbonio, Bull. della Soc. bot. ital. 1912 378
Polowzow, Unters. über die Pflanzenatmung (russisch) 1901 . . . 279
A. P. Ponomarew (Quellung und Entquellung durch Druck im Chloroplasten), Ber. d. d. bot. Ges. 32 (1914) . 217

Porges, Neubauer (Lipoide), Bioch. Zschr. 7 (1908) 140
L. v. Portheim (Anthocyan), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 91 (1915) 241
— u. Eisler (Giftwirkung), Ber. d. d. bot. Ges. 29 (1911), Zschr. f. Immunitätsforschung 1 (1908) 177
A. Pratje (Chemie des Zellkernes), Biol. Centralbl. 40 (1920) 146
S. C. Prescott (Enzyme), Amer. Journ. of Pharm. 87 (1915) 149
E. Přibram (Quellung), Kolloidchem. Beih. 2 (1910) 25
Prianischnikow (Desamidierung), Ber. d. d. bot. Ges. 28 (1910) . . 315
R. Pribram u. A. Franke (Kondensationen durch ultraviolettes Licht), Sitzber. d. Wien. Akad. 121 (1912) 372
E. Pringsheim, Die Reizbewegungen der Pflanzen, Berlin 1912 340
— (Studien zur heliotropischen Stimmung und Präsentationszeit), Halle 1909, Beitr. z. Biol. d. Pflanzen VII, IX (1909) 298
H. Pringsheim (Desamidierung), Bioch. Zschr. 12 (1908) 93, 315
— u. F. Eissler (Chemie der Stärke), Ber. d. d. chem. Ges. 46 (1913) . 36, 370
— (Enzyme der Hefe), Biol. Centralbl. 33 (1913) 264
— u. A. Langhans (Chemie des Stärkemoleküls), Ber. d. d. chem. Ges. 45 (1912) 369
Prowazek (Haptogenmembranen), Biol. Centralbl. 27 (1907) 123
A. Pütter (Modell für Reizungsvorgänge), Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 171 (1918), 176 (1919) 317
K. Puriewitsch (Photosynthese), Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1914) . . . 365
— (Stärkehydrolyse im Embryo), Jahrb. f. wiss. Bot. 31 (1895) 369
H. Putz, Die Reduktion der Kohlensäure im pflanzlichen Organismus. Jahresber. d. kgl. Lyzeums zu Passau 1885/86 . 85
F. Quade, Die Logik im Elementaraufbau der Zelle, „Prometheus" 24 (1912) . 121
O. L. Raber (Anionenwirkung für die Permeabilität), Journ. Genet. Physiol. 2 (1920) 36
P. N. Raikow (Formaldehydtautomere), Chem. Ztg. 39 (1915) . . . 380
Ramsden (Membranen an Oberflächen), Zschr. f. physik. Chem. 47 (1904) . 103
J. Ray (Immunisierung v. Pflanzen), Compt. rend. II, 1901 172
E. Regnault (Regulative Lebenskraft), Compt. rend. de la soc. biol. 82 (1919) . 1
J. Reichel (Toxizität undissoziierter Moleküle), Bioch. Zschr. 30 (1911) . 36, 51
Reinke und Rodewald (Protoplasma), Unters. bot. Inst. Göttingen 1881 . 133
E. Reiss (Verhalten v. Enzymen in Kolloidlösung), Hofm. Beitr. 7 (1906) . 168
A. Le Renard (Widerstandskraft von Penicillium crust. gegen Gifte), Annal. des sciences nat. (9) 1913 . . 177
O. Renner (Osmotischer Druck), Biol. Centralbl. 32 (1912) 9
— (Mendelsches Gesetz), Biol. Centralbl. 40 (1920) 302
O. Richter u. V. Grafe (Anhäufung von Stoffwechselprodukten durch Narkotika), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 120 (1911) 315
U. Ricca (Reizleitung bei Mimosa), Nuov. Giorn. bot. ital. (N. S.) 23 (1916) 314
A. Rippel (Autokatalyse des Wachstums), Ber. d. d. bot. Ges. 37 (1919) . 361
— (Die Zellwand als Hydrogelkomplex), Ber. d. d. bot. Ges. 36 (1918) . 27, 97
— (Gesetz des Minimums), Zschr. f. angew. Bot. 2 (1920) 298
M. M. Riss (Schwerkraftwirkg. a. Wurzeln), Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1913) . 354
T. B. Robertson (Enzymatische Eiweißsynthese), Journ. of Biol. Chem. 3 (1907) 86
— (Autokatalyse bei Wachstum), Arch. f. Entw. mech. 25 (1907) 360
Rodewald (Energieumsatz bei der Atmung), Jahrb. f. wiss. Bot. 20 (1889) . 285
E. Rona (Aldehydnatur d. Enzyme), Bioch. Zschr. 109 (1920) 167

E. Rosenbohm (Wärmeentwicklung bei der Quellung), Koll. chem. Beih. **6** (1914) 25
S. Rothenfusser, Der Schleimkörper des Leinsamens. Dissertation München 1903 113
M. Rubner, Die Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei alkoholischer Gärung, Leipzig 1913 270
W. Ruhland (Kolloidchem. Protoplasmastudien), Koll. Zschr. **12** (1913), Jahrb. f. wiss. Bot. **46** (1908), **51** (1912), Biol. Centralbl. **33** (1913), Zschr. f. Bot. **1** (1909), Ber. d. d. bot. Ges. **26a** (1908), **30** (1912), Bioch. Zschr. **22** (1909), **54** (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **31** (1913) 192
— (Gummi), Ber. d. d. bot. Ges. **24** (1906), **25** (1907) 120
Rutten-Pekelharing (Geotropismus), Rec. des Trav. Néerl. **7** (1910) . 350
Rysselberghe (Permeabilität und Temperatur), Rec. de l'inst. bot. de Bruxelles **5** (1901) 205
J. Sachs (Welkungskrümmung), Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Leipzig 1882 348
M. Samec (Kolloidchemische Stärkestudien) Kolloidchem. Beih. **1** bis **10** (1910 bis 1919) 36, 269
Schade (Zustandsänderung bei Kolloiden), Zschr. f. exp. Path. u. Ther. **14** (1913), Mediz. Klinik 1914 . . . 21, 53
— (Puffermischungen), Koll. Zschr. **7** (1910) 55
F. Schanz (Pflanzenfarbe und verschiedenwelliges Licht), Ber. d. d. bot. Ges. **34** (1920) 78
F. Schardinger (Biochem. Gewinnung von Dextrinen) nach H. Pringsheim u. A. Langhans, Ber. d. d. chem. Ges. **45** (1912) 369
K. Schaum (Elektrochem. Vorgänge bei der CO_2-Assimilation), Ber. d. d. chem. Ges. **51** (1918) 387
J. Schewyrjow (Immunisierung von Pflanzen), Zschr. f. Pflanzenkrankheiten 1904 172
Schimper (Stickstoffassimilation im Licht), Flora **73** (1890), Bot. Ztg. **46** (1890) . 86
B. Schindler (chromatische Adaptation), Zschr. f. Bot. **5** (1913) . . . 247
M. v. Schmidt (Korksubstanz), Monatsh. f. Chem. **25** (1904), **31** (1910) . 121
E. Scholl (Pilzchitin), Monatsh. f. Chem. **29** (1908) 121
H. Schroeder (Assimilationshypothesen), Ber. d. d. bot. Ges. **36** (1918) . 390
O. Schüepp (Wachstumskurven), Ber. d. d. bot. Ges. **38** (1920) . . . 361
E. Schulze (Zellmembran), Ber. d. d. chem. Ges. **24** (1891), Zschr. f. physiol. Chem. **14** (1890), **16** (1892), **19** (1894), **61** (1909) 93
P. Schulze (Narkose), Bioch. Zschr. **108** (1920) 118
Schumow-Simanowski, Sieber (Lezithin), Zschr. f. phys. Chem. **49** (1906), Ber. d. d. chem. Ges. **37** (1904) . 140
F. Schwarz (Chemie des Plasmas), Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **5** (1892) . 133
E. Schwarzschild (Schwärzung der photographischen Platte), Handwörterbuch d. Naturw., Jena 1912, VII, „Photochemie" (Weigert), „Photographie" (Goldberg), Publikationen der v. Kuffnerschen Sternwarte V 335
S. Schwendener, Über Quellung und Doppelbrechung vegetabilischer Membranen, Sitzber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1887 355
Scurti u. Parrozani (Photolyse, enzymatische), Gazz. chim. ital. **37** (1907) . 76
— u. Tommasi (Auflagerungen auf das Plasma), Ann. Staz. Chim. Aggr. Roma (2) **6** (1913) 127
W. Seifriz (Plasmamembran), Ann. of Bot. **35** (1921) 209
E. Senft (Myelinformen), Pharm. Post 1907 125
C. Shearer (Verhältnis der Zellkolloide zu Mineralstoffen), Proc. Camb. Philos. Soc. **19** (1919) 117
K. Shibata, J. Nagai, M. Kischida (Anthocyan), Journ. of biol. Chem. **28** (1916) 231

Ch. A. Shull (Kolloide der Zellwand), Bot. Gaz. **56** (1913) 27

H. Sierp (Licht und Wachstum), Zschr. f. Bot. **10** (1918), **13** (1921), Ber. d. d. bot. Ges. **37** (1919), Biol. Centralbl. **40** (1920) 322

— (Sammelreferat über Geo- und Phototropismus), Zschr. f. Bot. **11** (1919) 320

F. Simon (Lichtspaltungen), Bioch. Zschr. **48** (1913) 76

S. W. Simon (Autotropismus), Jahrb. f. Bot. **51** (1912) 340

M. v. Smoluchowski (Molekularkinetik), Ann. d. Phys. (4) **21** (1906) . . 40

J. Speck (Durch Salze hervorgerufene Zustandsänderungen der Plasmakolloide), Kolloidchem. Beih. **9** (1917/18) . 36

K. Spiro (Zustandsänderungen an Kolloiden), Über physiologische und physikalische Selektion, Straßburg 1897, Hofmeisters Beitr. **4** (1903), **5** (1904), u. Pemsel, Zschr. f. physiol Chemie **26** (1898) 21, 256

M. Staehelin (Enzymatischer Abbau der Oxalsäure), Dissertation Berlin 1919, Bioch. Zschr. **96** (1919) . . . 262

P. Stark (Reizleitung), Ber. d. d. bot. Ges. **37** (1919) 316

— (Krümmung infolge Transpiration), Ber. d. d. bot. Ges. **35** (1917) . . 347

E. H. Starling (Hormone), Croonian Lectures, Coll. of Physic., The Lancet 1905 156

E. Steinach (Reizsummation), Pflügers Arch. d. ges. Physiol. **125** (1908) . 309

K. Stern (Stimulation des Wachstums), Zschr. f. Bot. **11** (1919) . . 339

— (Permeabilität), Ber. d. d. bot. Ges. **37** (1919) 104

— (Chlorophyll), Ber. d. d. bot. Ges. **38** (1920), Zschr. f. Bot. **13** (1921) 377, 386

H. Steudel (Nukleinsäure), Zschr. f. physiol. Chem. **50**, **52** (1907), **55**, **56** (1908), **68** (1910), Bioch. Centralbl. **6** (1907) . 148

W. Stiles u. F. Kidd (Verlauf der Ionenadsorption), Proc. Roy. Soc. London, Ser. B, **90** (1919) 39

H. Stintzing (Einfluß des Lichtes bei der Quellung), Kolloidchem. Beih. **6** (1914) 25

Stobbe (Phototropie, Thermotropie), Zschr. f. angew. Chem. **21** (1908), Annal. d. Chem. **359** (1908), **380** (1911) 241, 341, 371

J. Stoklasa und A. Ernest (Wurzelausscheidungen), Jahrb. f. wiss. Bot. **46** (1908) 28

— J. Sebor, E. Senft, Beitrag zur Zusammensetzung d. Chlorophylls, Dresden 1913 217

— (Wirkung d. Radiums u. d. Emanation), Vortrag, geh. auf d. 85. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte, Wien 1913 . 41

— (Radioaktivität u. Assimilation), Bioch. Zschr. **108** (1920) 382

— J. Sebor, E. Senft (Chlorophyll), Beih. z. Botan. Centralbl. **30** (1913) Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls, Dresden 1913, Ber. d. d. bot. Ges. **27** (1909) . 140

R. Stoppel (Elektrische Erscheinungen in Zellen), Zschr. f. Bot. **12** (1920) 103, 286

Th. Svedberg (Brownsche Bewegung), Koll. Zschr. **7** (1910) 40

J. Szücs (Antagonistische Ionenwirkung), Jahrb. f. wiss. Bot. **50** (1912) . 53, 201

— (Plasmapermeabilität), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **119** (1910) 31, 124, 200

— (Aluminium), Jahrb. f. wiss. Bot. **51** (1912), **52** (1913) . . . 202, 242

H. v. Tappeiner (Fluoreszenz des Chlorophylls), Erg. d. Physiol. **8** (1909) . 81

Tillhouse (Plasmodesmen), Bot. Centralblatt **14** (1883) 313

Timiriazeff (Chlorophyllfunktion), Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **100** (1885) . 81

— (Sensibilisation), Compt. rend. **102** (1886), Just Jahresber. 1875, Compt. rend. **110** (1890), Annales de Chimie et de phys. **12** (1877) 374

A. Tompa (Elektrische Ströme als Kriterium für Leben), Beih. z. bot. Centralblatt **12** (1902) 90, 257

F. Tondera, Über den geotropischen Vorgang in orthotropen Sprossen, Krakau 1911 344

M. Traube (Niederschlagsmembran), Gesammelte Abhandlungen, Berlin, Zentralblatt f. d. med. Wissensch. 1864, 1866, Arch. f. Physiol. 1867 8

J. Traube (Narkose), Arch. f. d. ges. Physiol. **176** (1919) 281

— und P. Marusawa (Quellungs- und Keimungsförderung durch Säuren), Int. Zschr. f. Biol. **2** (1915) . 21, 309

A. Tröndle (Permeabilitätsänderung durch Licht), Jahrb. f. wiss. Bot. **48** (1910), Vierteljahrschr. d. naturf. Ges. Zürich **63** (1918) 255

— (Bedeutung des Wassers bei der Reizreaktion), Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **62** (1917) . . . 339

— (Licht und Permeabilität), Jahrb. f. wiss. Bot. **48** (1910) 338

R. H. True u. H. Bartlett (Salzgleichgewicht), U. S. Dep. of Agricult. Bull. Nr. 231 (1912) . . . 21, 31, 124

A. Tschirch (Plasmapermeabilität), Arch. d. Pharm. **252** (1914) . . . 117

— Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906 119

— Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanze und ihr Rhythmus, Bern 1921 307

M. Tswett (Chlorophyll), Ber. d. d. bot. Ges. **26** (1908), Bioch. Zschr. 1908 (Kapillaranalyse), Ber. d. d. bot. Ges. **24** (1906) 31

— (Anthocyan), Bioch. Zschr. **58** (1913), Ber. d. d. bot. Ges. **32** (1914) . 234

A. Ursprung (Lichtabsorption), Ber. d. d. bot. Ges. **36** (1918) . . 75, 374

— u. G. Blum (Turgor und osmotischer Druck), Biol. Centralbl. **40** (1920) . 21

F. L. Usher u. J. H. Priestley (Extravitale Chlorophyllfunktion), Proc. Roy. Soc. **77** (1906), **78** (1906), **84** (1911) 217

M. Vernon (Oxydase und Lipoide), Journ. of Physiol. **42**, **43** (1911), **44**, **45** (1912) 136, 191

M. Vernon (Oberflächenspannung und Lipoide), Bioch. Zschr. **51** (1913) . 136

M. Verworn (Modell eines Reizvorganges), Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **167** (1917) 361

— (Druck als Reizanlaß), Allgem. Physiologie, 5. Aufl., Jena 1909. Die Erforschung des Lebens, Jena 1911 . 357

— Erregung und Lähmung, Jena 1914 280, 297

Vöchting (Chlorophyllfunktion u. Plasmatätigkeit), Bot. Ztg. **49** (1891) . 70

E. Vogt (Licht und Wachstum), Zschr. f. Bot. **7** (1915) . . 303, 327, 341

V. Vouk (Plasmaströmung bei Myxomyceten), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **119** (1910), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **88** (1912) . . . 211, 308

— u. V. Grafe (Inulin), Bioch. Zschr. **43**, **47** (1912), **56** (1913) 370

— — (Inulinvergärung), Zschr. f. Gärungsphysiol. **3** (1913) 268

H. de Vries (Plasmakontraktion bei Drosera-reizung) 298

— (Turgordruck), Jahrb. f. wiss. Bot. **14** (1884) 298

Waentig u. Steche (Katalase), Zschr. f. physiol. Chem. **83** (1913) . . 160

R. J. Wagner (Reizstoffe und Bakterienimmunität), Zentralbl. f. Bakt. II, **42** (1914) 303

Waller (Elektrische Ströme in Laubblättern bei Belichtung), Zentralbl. f. Physiol. 1900 85

A. D. Waller (Elektrische Ströme als Kriterium des Lebens), Proc. roy. soc. **68** (1901), Compt. rend. de l'Acad. **131** (1900) 257

B. Wann (Stickstoffassimilation), Science **51** (1920) 87

O. Warburg (Atmung), Zschr. f. physiol. Chem. **70** (1911), Arch. f. Physiol. **154** (1913), **158** (1914), Ergebn. d. Physiol. **14** (1914), Festschr. d. Kaiser Wilhelm-Ges. Berlin 1921 279

— (Oberfläche und Reaktion), Erg. d. Physiol. **14** (1914) 345

O. Warburg, Über die Wirkung der Struktur auf chemische Vorgänge in den Zellen, Jena 1913 345
— (Photolyse der Kohlensäure in lebenden Zellen), Bioch. Zschr. **100** (1919), **103** (1920), Naturw. **9** (1921) . 68, 382
— (Reduktion von Salpetersäure u. Nitraten in grünen Zellen), Bioch. Zschr. **103** (1920), Naturwissenschaften **8** (1920) 87, 382
E. Weber (Plasmaviskosität), Jahrb. f. wiss. Bot. **57** (1916), Kolloid-Zschr. **20** (1917), Zschr. f. allgem. Physiol. **18** (1917) 123, 312, 354
— (Chlorophyll bei Neottia), Ber. d. d. bot. Ges. **38** (1920) 248
Th. Weevers (Nekrobiose), Rec. des Trav. bot. Néérland. **9** (1912) . . . 215
P. P. v. Weimarn (Oberflächenentwicklung durch Verkleinerung), Kolloidchem. Beih. **2** (1910) 40
— (Suspensoide u. Emulsoide), Koll.-Zschr. **3** (1908) 18
M. Wheldale u. H. L. Bassett (Anthocyan), The Biochem. Journ. **8** (1914) 230
— (Anthocyan), Proc. of the Cambridge Phil. Soc. **15** (1909), Journ. of Gen. **1** (1911), Biochem. Journ. **5** (1911), Roy. Soc. Evol. Comm. **5** (1909), Proc. of the Roy. Soc. B **87** (1914), Progr. rei bot. **3** (1910) usw. 230
— (Peroxyde), Bioch. Journ. **13** (1919), **14** (1920) 284
H. Wieland (Oxydationen), Ber. d. d. chem. Ges. **45** (1912), **46** (1913), **47** (1915) 284
A. Wieler (Zellmembran), Ber. d. d. bot. Ges. **30** (1912) 28, 98
J. Wiesner (Beteiligung des Wassers bei Reizprozessen), Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **39** (1878), **43** (1882) 298
Wiesner und seine Schule (Vitale Lastkrümmung), Festschrift, Wien 1903 356
J. Wiesner (Studien über den Einfluß der Schwerkraft auf die Richtung der Pflanzenorgane), Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **111** (1902) 356
R. Willstätter (Karoten), Annalen d. Chem. **355** (1907) . . . 218, 247
— u. H. J. Page (Umlaktamisierung des Chlorophylls), Ann. d. Chem. **404** (1914) 220, 248
R. Willstätter und L. Zechmeister (Synthese des Anthocyans), Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1914 . 230
— u. Mitarbeiter (Anthocyan), Annal. d. Chem. **401**–**408** (1913, 1914) 229, 243
— u. A. Stoll, Untersuchungen über das Chlorophyll, Berlin 1913 . . . 217
— u. Mitarbeiter (Chlorophyll), Annal. d. Chem. **350** (1906), **354** bis **358** (1907), **371** (1909), **373** (1910), **380** bis **385** (1911) . . . . 216 ff.
— u. A. Stoll (Peroxydase), Annal. d. Chem. **416** (1917) 149
— — (Chlorophyllase), Annal. d. Chem. **378** (1910) 161
— — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918 . 389
— u. Lüdecke, O. Lehmann (Lezithin), Verh. d. d. physik. Ges. **10** (1908) . 140
Wilschke (Chlorophyll bei Neottia), Zschr. f. wiss. Mikrosk. **31** (1914) . 248
A. Windaus in Abderhaldens Bioch. Handlexikon III, Berlin 1911 . . 141
Winogradsky (Energiegewinn von Bakterien aus anorgan. Verbindungen), Bot. Ztg. **45** (1887) 262
E. Winterstein u. G. Trier, Die Alkaloide, Berlin 1910 . . 56, 228
H. Wislicenus (Chemie der Zellwand), Koll.-Zschr. **4**, **6** (1910), **27** (1920), Papierztg. **16** (1910) . 94, 109, 113
— (Assimilation), Ber. d. d. chem. Ges. **51** (1918) 387
van Wisselingh (Chitin), Zschr. f. Bot. **4** (1912) 121
G. Woker (Assimilation), Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **176** (1919) . 381
R. Wurmser (Lichtempfindlichkeit des Chlorophylls), Compt. rend. d. biol. **83** (1920) 217

Eiichi Yamasaki (Katalase), Journ. of Amer. Chem. Soc. **42** (1920) . 160

E. Zacharias (Chemie von Plasma und Kern), Progr. rei bot. **3** (1909) . 214

W. Zaleski (Atmung), Ber. d. d. bot. Ges. **28** (1910), **31** (1913) . . 272

— (Eiweißbildung), Ber. d. d. bot. Ges. **15** (1897), **27** (1909), Beih. z. bot. Centralbl. **27** (1911), Bot. Centralbl. **87** (1901), Bioch. Zschr. **55** (1912) . 86

— u. W. Shatkin, Bioch. Zschr. **55** (1912) 293

— (Nukleoproteide), Ber. d. d. bot. Ges. **25** (1907) 147

— (Nukleinsäure bei der Keimung), Ber. d. d. bot. Ges. **29** (1911) . . 146

— u. A. Reinhard (Atmung und Salze), Bioch. Zschr. **23** (1909), **24**, **27** (1910) **35** (1911), Ber. d. d. bot. Ges. **28** (1910), **31** (1913) 292

— u. E. Marx (Postmortale Atmung), Bioch. Zschr. **43** (1912) . . . 292

— (Atmungsenzyme), Biochem. Zschr. **31** (1911) 292

W. Zaleski u. W. Schataloff (Eiweißumwandlung), Bioch. Zschr. **55** (1913) 293

H. Zangger (Membranfunktion), Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich **52** (1907), **53** (1908), Ergebn. d. Physiol. **7** (1908) 105

J. Zellner (Chemie des Heterotrophen), Sitzber. d. Wiener Akad. **121** (1912), **122** (1913) 363

— (Chitin), Chemie der höheren Pilze 1907, Monatsh. f. Chem. **32** (1911) . 121

C. Zollikofer (Wachstum u. Licht, Farbe), Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam Deel **29** (1920) 75

— (Plasmaviskosität), Ber. d. d. bot. Ges. **35** (1917) 123, 354

R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905 40

H. Zwaardemaker (Radioaktivität der Kalisalze), Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **173** (1919) 327

— (Energiewanderungen), Erg. d. Physiol. **4** (1905), **5** (1906) 344

Sachregister

Verbesserungen

Seite 31	Anm. 2	statt „Bioch. Zschr. **181**“	richtig „Arch. f. d. ges. Physiol. **181**“
„ 40	„ 1	„ „P. v. Weimann“	„ „Weimarn“
„ 43	„ 3	„ „E. Köhler“	„ „F. Köhler“
„ 50	„ 1	„ „Zschr. f. Hygiene **2**, 1 (1897)“	„ „Zschr. f. Hygiene **25**, 1 (1897)“
„ 124	„ 2	„ „Jahrb. f. wiss. Bot. **57** (1017)“	„ „Jahrb. f. wiss. Bot. **57** (1917)“
„ 126	„ 1	„ „Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 658 (1918)“	„ „Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 658 (1917)“
„ 155	„ 1	„ „Lebedew, Biol. Zschr.“	„ „Lebedew, Biochem. Zschr.“
„ 155	„ 2	„ „P. Kostytschew“	„ „S. Kostytschew“
„ 158	Zeile 1 v. u.	„ „von verdünnten Säuren“	„ „mit verdünnten Säuren“
„ 166	Zeile 13 v. o.	„ „erhalten“	„ „enthalten“
„ 167	Anm. 1	„ „Th. Bokorny, Biol. Zschr.“	„ „Th. Bokorny, Biochem. Zschr.“
„ 172	Zeile 4 v. u.	„ „Cianmicians“	„ „Ciamicians“
„ 174	Zeile 4 v. u.	„ „verrichten“	„ „vernichten“
„ 177	Anm. 2	„ „Jahrb. f. wiss. Bot. **30** (1909)“	„ „Jahrb. f. wiss. Bot. **30** (1904)“
„ 218	„ 1	„ „E. Marchlewski“	„ „L. Marchlewski“
„ 241	„ 1	„ „Dankschr. d. Wiener Akad.“	„ „Denkschr. d. Wiener Akad.“
„ 247	„ 3	„ „Ber. d. d. bot. Ges. **32**, 25 (1919)“	„ „Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 25 (1919)“
„ 268	„ 2	„ „Biol. Zschr.“	„ „Biochem. Zschr.“
„ 275	Zeile 7 v. o.	„ „die“	„ „wie“
„ 276	Zeile 3 v. o.	in der Gleichung statt „CO_2“	„ „2 CO_2“
„ 289	Zeile 6 v. o.	„ „nachgewiesen“	„ „verwendet“
„ 289	Anm. 1	„ „Ber. d. d. bot. Ges. **21** (1901)“	„ „**19** (1901)“
„ 306	„ 3	„ „ebendas.“	„ „Jahrb. f. wiss. Bot.“
„ 309	Zeile 10 v. o.	„ „Chloroplasten“	„ „Chromoplasten“
„ 332	Zeile 5 u. 8 v. o.	„ „$\frac{d \cdot x}{d \cdot \vartheta}$“	„ „$\frac{d\,x}{d\,\vartheta}$“